THESES

présentées

à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

par

Maurice H. WALDMAN

1° THESE : Etude de l'absorption diélectrique des gaz adsorbés sur gel de silice et oxyde de titane.

2° THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 28 septembre 1955 devant la Commission d'examen.

THESES

présentées

à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

par

Maurice H. WALDMAN

1° THESE : Etude de l'absorption diélectrique des gaz adsorbés sur gel de silice et oxyde de titane.

2° THESE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 28 septembre 1955 devant la Commission d'examen.

MM. TREHIN *Président*

FREYMANN
ROHMER *Examinateurs.*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549208_0101

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE RENNES

Doyens honoraires : MM. BOUZAT, MILON

Doyen : M. TREHIN

Assesseur : M. ANTOINE

Professeurs honoraires : MM. BOUZAT, CONDUCHE.

Professeurs :

M. ANTOINE, *Mathématiques*
Melle CHARPENTIER, *Mathématiques*
M. VASILESCO, *Mathématiques (s.ch.)*
M. MARTIN, *Mathématiques (s.ch.)*
M. PAUC, *Mathématiques (s.ch.)*
M. TREHIN, *Physique.*
M. FREYMANN, *Physique*
M. SCHMITT, *Mécanique Physique*
M. RAVILLY, *Physique (s.ch.)*

M.N.....
M. SAIMON-LEGAGNEUR, *Chimie.*
M. ROHMER, *Chimie.*
M. VENE, *Chimie (s.ch.)*
M. POISSON, *Zoologie.*
M. HAGENE, *Botanique*
M. BRUNEL, *Botanique.*
M. DES ABBAYES, *Botanique.*
M. MILON, *Géologie, Minéralogie.*

Maître de conférences honoraire : M. MENEZ

Maître de conférences :

Melle LIPPERMANN, *Mathématiques*
Mme COUTURE, *Physique*
M. DUNOYER, *Chimie*
M. LE MOAL, *Chimie.*

M. GODET, *Zoologie.*
M. RICHARD, *Zoologie*
Melle RENAUD, *Géologie, Minéralogie.*

Scrétaire : M. JAVALET - *Rédacteur :* M. SYLVAIN.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

INTRODUCTION

Jusqu'à ces dernières années, les propriétés des gaz adsorbés ont été étudiées, presque exclusivement, par les méthodes classiques consistant principalement en des mesures de variation de pression d'équilibre et de température pour diverses quantités de gaz adsorbés(11,20). Ces méthodes furent fructueuses pour la détermination de diverses grandeurs thermodynamiques et, plus récemment, de la surface des solides(3). Bien que les études sur l'entropie aient jeté quelque lumière sur le mécanisme de l'adsorption(31), ces méthodes classiques n'apportaient pas de renseignement sur le problème de la fixation de la molécule adsorbée.

Récemment, divers chercheurs(1,2,4,8,9,10,16,13,25,12) ont abordé l'étude des propriétés diélectriques du système solide-gaz adsorbé sur la surface. Malheureusement, la nature même de la recherche exige que seules des poudres soient utilisées comme adsorbants et, par suite, il était difficile de séparer la propriété électrique du gaz adsorbé de la propriété totale mesurée. Jusqu'à présent, cette difficulté n'a pas été résolue; néammoins, de multiples renseignements peuvent déjà être acquis sans connaître la propriété électrique de la phase adsorbée seule.

En gros, sauf pour quelques rares travaux(2,8,9,10,12,23), la plupart des recherches des propriétés électriques des systèmes adsorbés se limitaient à la mesure de conductivité en courant continu de la partie réelle ϵ' de la constante diélectrique complexe du système : peu d'auteurs avaient mesuré l'absorption, c'est à dire tg δ ou ϵ''. Le présent travail a pour but de combler partiellement cette lacune.

Je prie M.le Doyen TREHIN de bien vouloir accepter l'assurance de ma gratitude pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli au Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de RENNES.

Je veux exprimer ma profonde reconnaissance à M.Le Professeur FREYMANN qui a dirigé ce travail, qui m'a donné très largement son aide, ses conseils et ses encouragements toujours optimistes et qui, avec Madame FREYMANN, a fait de mon séjour un souvenir inoubliable de l'hospitalité et de la générosité française. Je remercie M.ROHMER d'avoir bien voulu faire partie du Jury.

Je veux exprimer à M.le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique ma profonde reconnaissance pour l'attribution d'une bourse sans laquelle ce travail n'aurait pas été possible.

M.le Dr. R.DAHLSTROM de la National Lead Company, South Amboy, N.J., aux Etats-Unis, a eu l'obligeance de me fournir l'oxyde de titane que j'ai étudié; je lui en suis très reconnaissant.

Je veux remercier de sa précieuse collaboration M.GIQUELAIS, chef de l'atelier mécanique, ainsi que ses collègues, MM BASSET et BOUGAULT, ainsi que M.DUVAL, chef d'atelier radio qui ont réalisé la plupart des appareils utilisés dans ces recherches.

M.Bernard HAGENE qui, avec M.le Professeur FREYMANN, a traduit et corrigé cette thèse, a mérité ma profonde reconnaissance ainsi que Mme HALOPAU pour son patient travail dans le tirage.

Enfin, je veux remercier de tout coeur, tous mes collègues du Laboratoire qui ont fait de mon séjour en France une expérience si agréable.

I - RESUME DES RECHERCHES ANTERIEURES

Comme on vient de le voir, la nouvelle phase de ces recherches sur l'absorption est toute récente et peu de travail a été fait à ce sujet.

-ARGUE et MAAS(1) ont mesuré la constante diélectrique ϵ ,de l'eau sur cellulose et montré que ϵ' de l'eau adsorbée croît normalement avec la quantité adsorbée, atteignant une valeur maximum légèrement plus faible que celle de l'eau liquide; ceci semblerait indiquer que l'eau initialement adsorbée est plus fortement liée que les quantités adsorbées dans les stades ultérieurs.

Pour obtenir ϵ' de la phase adsorbée seule, ces auteurs ont utilisé l'expression de la constante diélectrique "composite" .

$$\epsilon_m = \Sigma \epsilon_r \quad \delta_r \qquad [1]$$

où :

ϵ_m = constante diélectrique du diélectrique "composite"

ϵ_r = " " du $r^{ième}$ constituant

δ_r = fraction du volume du $r^{ième}$ constituant.

-KING(18) a étudié le système kératine-eau et kératine-alcool méthylique et en a déduit que la constante diélectrique de la phase adsorbée n'est pas fonction de l'adsorbant seul.

-HIGUTI(13) a étudié le système gel de silice-alcool propylique normal dans la gamme de température -60 à +60°C et à des fréquences allant jusqu'à 3 MHz; il a déduit de ses recherches qu'il y a 3 régions sur chaque isotherme d'absorption : "Adsorptive", "condensation capillaire" et "liquide libre". Dans la région "adsorptive", la capacitance varie linéairement avec la quantité adsorbée et cette région a un coefficient de température positif. Dans plusieurs cas, on note une influence marquée de la fréquence avec une dispersion DEBYE appréciable. Au commencement de la seconde région, on observe un changement important de la pente de la courbe reliant la capacitance au volume adsorbé. Cette discontinuité de la courbe est bien définie et indépendante de la température, bien qu'elle ne soit pas liée à l'apparition de la première couche monomoléculaire. Dans cette région, la constante diélectrique est beaucoup plus élevée et a un coefficient de température négatif, bien plus faible que pour l'eau pure. HIGUTI en déduit que cette région correspond à la condensation capillaire. La dispersion est beaucoup moins marquée dans cette région mais peut être décelée aux basses températures et aux fréquences élevées. Après l'apparition de liquide libre, marquant le début de la 3ème région, la constante diélectrique de chaque quantité ajoutée est voisine de celle du liquide pure. De ces données expérimentales, HIGUTI déduit que dans le processus d'adsorption, il y a une rotation gênée du dipôle, réduisant la polarisation d'orientation des molécules, notamment dans la 1ère région "adsorptive". En outre, du fait de l'existence d'un coefficient de température positif, il conclut que la mobilité superficielle est accrue quand la température augmente.

HIGUTI a utilisé également l'équation(1) pour déterminer les constantes diélectriques de la phase adsorbée dans ses systèmes.

-McINTOSH et ses Collaborateurs(24) ont étudié la constante diélectrique ϵ du chlorure d'éthyle,du butane-n et de l'oxyde d'éthylène sur le gel de silice activé. Leurs résultats confirment,en général,le travail d'HIGUTI. McINTOSH,RIDEAL et SNELGROVE(25) ont développé l'étude des mêmes systèmes jusqu'à 3,7 MHz.

Ces auteurs ont montré que les effets observés ne dépendaient pas de la dimension des grains de la poudre;ils ont également décelé de faibles variations en fonction de la température dans les courbes reliant la capacitance au volume adsorbé. Toutefois, ils n'ont pu déterminer si ces différences étaient dûes aux propriétés électriques ou à la variation de la densité avec la température.Ils déduisent de leurs mesures que les films établis initialement sur le gel de silice activé,aux pressions relatives faibles, sont à l'état liquide plutôt que gazeux[x]; en outre,la densité de ces films resterait inchangée lorsque la substance est adsorbée,jusqu'à un point critique où un type moins dense du film commence à se former et persiste jusqu'à ce qu'aucune adsorption supplémentaire ne puisse se produire.

-McINTOSH et WALDMAN(27) ont mesuré les constantes diélectriques du chlorure d'éthyle et du butane-n adsorbés sur Ti O_2 non poreux,très finement divisé afin d'avoir une grande surface.Ces mesures furent faites à 3,7 MHz à -20, -10 et 0°C.Ils ont également étudié le système Ti O_2 - SO_2 à 0°C et aux fréquences de 13, 37 et 106 MHz.Ces auteurs ont observé que la discontinuité de la courbe capacitance-volume adsorbée apparaît pour un volume dont la valeur s'accorde remarquablement bien avec celle calculée pour le B.E.T.et la théorie d'HUTTIG.En outre,ils ont noté que la variation de pente de la courbe pour Ti O_2 était en sens opposé de celle observée pour le gel de silice; d'autre part, le butane-n sur Ti O_2 ne montre pas de changement de pente alors que celui-ci existe pour le gel de silice.Ces observations amènent à conclure que la nature poreuse du gel de silice contribue dans une large mesure aux observations faites sur ce corps.

-Les mesures les plus importantes sur ϵ'' ont été faites en France par M.et R.FREYMANN(8,9,10), ROLLAND - BERNARD(29), TIENNOT(30) en ondes kilométriques, LE BOT - LE MONTAGNER (21,22,23) en ondes centimétriques; ils ont étudié les systèmes gel de silice- eau et gel d'alumine-eau.Ces derniers,en particulier,développant leurs recherches en ondes centimétriques ont observé une forte absorption vers la température ordinaire. En portant la température à laquelle apparaît le maximum d'absorption,en fonction de l'inverse de la pression du gaz au dessus de la phase adsobrée,ils ont découvert une relation linéaire avec une brusque variation de pente de la courbe pour une quantité adsorbée correspondant à la couche monomoléculaire.Fait important-bien qu'il soit peu souligné dans leurs mémoires- ils ont également découvert une étroite corrélation entre l'intensité de l'absorption et la porosité de l'adsorbant,pour les mêmes quantités de gaz adsorbé(21).

-BARUCH et LOW(2)ont étudié la constante diélectrique de l'eau libre et de l'eau liée aux fréquences centimétriques; ils ont examiné l'eau fixée sur des gels,la levure et divers cristaux hydratés.Leur travail semble confirmer l'hypothèse faite par M.et R.FREYMANN(9) que le domaine centimétrique permet de différentier l'eau liée dans le cristal de l'eau adsorbée.

[x] *L'examen du spectre d'absorption infrarouge apporterait une intéressante confirmation de cette hypothèse.*

-HEUKELON et Van REIJEN(12) ont étudié les propriétés diélectriques de liquides polaires adsorbés sur gel de silice dans le domaine kilométrique ;ils ont mesuré ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence,à la température ordinaire,pour les corps adsorbés suivants : eau, alcool méthylique, alcool éthylique, méthyléthyliéther , éther diéthylique,chlorobenzène et benzène.Fait assez curieux,ils ont trouvé une absorption pour tous les liquides étudiés(même non polaires)-avec toutefois des positions différentes du maximum de ϵ'' en fonction de la fréquence; en outre,ils trouvent que l'amplitude de l'absorption est à peu près la même pour les différentes quantités et pour les divers liquides adsorbés. Ils ont admis que l'absorption observée par eux était du type MAXWELL-WAGNER et non du type DEBYE.

On notera que les observations de HEUKELON et Van REIJEN en fonction de la *fréquence* correspondent aux données de ROLLAND - BERNARD en fonction de la *température, vers la température ordinaire*,ainsi qu'à *l'un* des maxima de la fig.13 du présent travail. *Il convient de bien distinguer cette bande de celle que nous observons à basse température.*

Quelques auteurs,notamment DANFORTH et DEVRIES(4), JUHOLA et WIG(15) KAMIYOSHI(16,17) et KURBATOV(19) ont publié des résultats sur la constante diélectrique des corps adsorbés; l'intérêt de leur travail réside essentiellement dans les formules qu'ils ont utilisées pour déduire la constante diélectrique de la phase adsorbée de celle de la constante diélectrique totale mesurée.Comme aucune des formules utilisées pour déterminer la constante diélectrique de la phase adsorbée n'a été jusqu'ici pleinement satisfaisante,nous n'insisterons pas plus longuement sur ce sujet.Disons seulement que jusqu'à présent,on peut,faute de mieux,utiliser l'équation (1) fort simple bien qu'inadéquate de ARGUE et MAAS - Dans le présent travail,nous n'avons pas essayé de déduire la constante diélectrique de la phase adsorbée,mais seules les valeurs totales mesurées ont été indiquées.

Ce résumé des travaux effectués a précisé certains points :

1°) La constante diélectrique de la substance adsorbée semble être de l'ordre de celle du liquide pur. 2°) La présence d'une discontinuité(que l'on ne trouve pas dans les isothermes pressions-volume) a été établie par divers chercheurs.3°) La dispersion peut-être trouvée pour des fréquences plus faibles et des températures plus élevées que pour la matière"pure".4°) L'étude du champ interne dans les diélectriques hétérogènes est encore incertaine et ne peut,actuellement,être traitée en toute rigueur.5°) Les observations faites sur les adsorbants poreux semblent influencés ,en une certaine mesure,par la présence des pores.

Le présent mémoire a pour but de contrôler et vérifier quelques unes des hypothèses faites ci-dessus,notamment celles provenant des travaux de HIGUTI,McINTOSH et Coll.,LE BOT - LE MONTAGNER.Dans notre cas,néammoins,seul a été donné $tg\delta$ en fonction de la température,pour une fréquence donnée.Quatre fréquences différentes ont été employées : 1, 10, 100 et 1.000 KHz; exceptionnellement,des contrôles furent faits à 0,1 KHz.La gamme de températures de mesure allait de 80° à 270° K.Les systèmes suivants ont été examinés : Actigel - chlorure d'éthyle; actigel-butane-n; actigel-ammoniac, actigel-eau; rutile-chlorure d'éthyle; rutile-eau.

II- DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE ET DES TECHNIQUES

1/ APPAREIL A VIDE .

Ces recherches exigeaient d'avoir la possibilité de faire un vide poussé dans la cellule,de mesurer le volume de gaz adsorbé et la pression d'équilibre au dessus de l'adsorbé,de purifier et mettre en réserve les différents corps adsorbés - L'appareil construit en verre pyrex est représenté sur la fig.1 qui se comprend d'elle même-L'ensemble du manomètre à volume constant et de la burette à gaz est celui bien connu(décrit par EMMETT[6]) employé pour mesurer la quantité de gaz adsorbé et la pression d'équilibre au dessus de l'adsorbé.

Le pompage était réalisé à l'aide d'une pompe à diffusion de mercure,placée derrière une pompe à palettes à deux étages.Un vide poussé(mieux que 10^{-6}mm.de Hg)était aisément atteint avec cet appareillage- Afin de diminuer les dangers des sauts de la poudre durant le pompage,un robinet-pointeau représenté à l'extrême gauche de la figure 1 était employé pour ramener la vitesse de pompage à une valeur initiale de 2 cm.Hg par minute,jusqu'à ce qu'une pression de 10^{-2} mm.Hg fut atteinte.Habituellement,24 ou 36 heures de pompage étaient nécessaires avant d'atteindre cette pression.Le grand robinet relié à la pompe était alors seulement ouvert et la pleine vitesse de pompage était permise- A une pression égale ou inférieure à 10^{-4}mm.Hg,on commençait à chauffer l'échantillon.La température était augmentée très lentement,afin de réduire la vitesse de désorption de la surface et le danger des sauts de la poudre; 10 heures étaient ordinairement nécessaires pour atteindre la température de 110°C. L'échantillon était maintenu à la température de 110°C jusqu'à ce qu'une pression de 10^{-6} mm.Hg fut atteinte et le pompage était poursuivi à cette température et cette pression au moins pendant 5 heures.Trois à cinq jours,suivant la dimension des grains de l'échantillon,étaient ordinairement nécessaires, par cette méthode avant d'atteindre le vide maximum.

2/ LE CONDENSATEUR .

Le condensateur utilisé,réalisé par H.GIQUELAIS,est représenté sur la figure 2 et utilise le même principe que celui utilisé et décrit par Melle ROLLAND et BERNARD (29) et TIENNOT(30). La seule modification réside dans l'utilisation de maillechort au lieu de laiton pour la paroi de l'enveloppe et d'un joint conique en laiton pour le raccordement avec l'appareil à vide,comme il est indiqué sur la figure 1.

La capacité du condensateur,mesurée à l'aide de benzène liquide,était de 17,62 $\mu\mu$F,ce qui correspond presqu'exactement à la valeur calculée à partir des dimensions Le volume de l'espace contenant la poudre a été calculé à partir des dimensions et a été trouvé de 1,98 cm^3.Le poids de la poudre étudiée était de 1,70 g.dans le cas du gel de silice et de 1,96 g.dans le cas de l'oxyde de titane.

3/ CIRCUIT DE MESURE ELECTRIQUE .

Le même circuit de mesure électrique n'a malheureusement pu être utilisé à toutes les fréquences d'étude.En fait,trois circuits différents ont été employés : un pour les fréquences de 1 KHz et de 10 KHz(ainsi que pour 100 Hz); un autre,pour 100 KHz et un troisième pour 1000 KHz.Les erreurs introduites ne sont pas grandes,mais ce fait peut jeter quelque doute sur la validité des observations et c'est une des raisons pour lesquelles seuls les résultats qnalitatifs et non quantitatifs ont été rapportés;malheureusement il était impossible de remédier à cela.

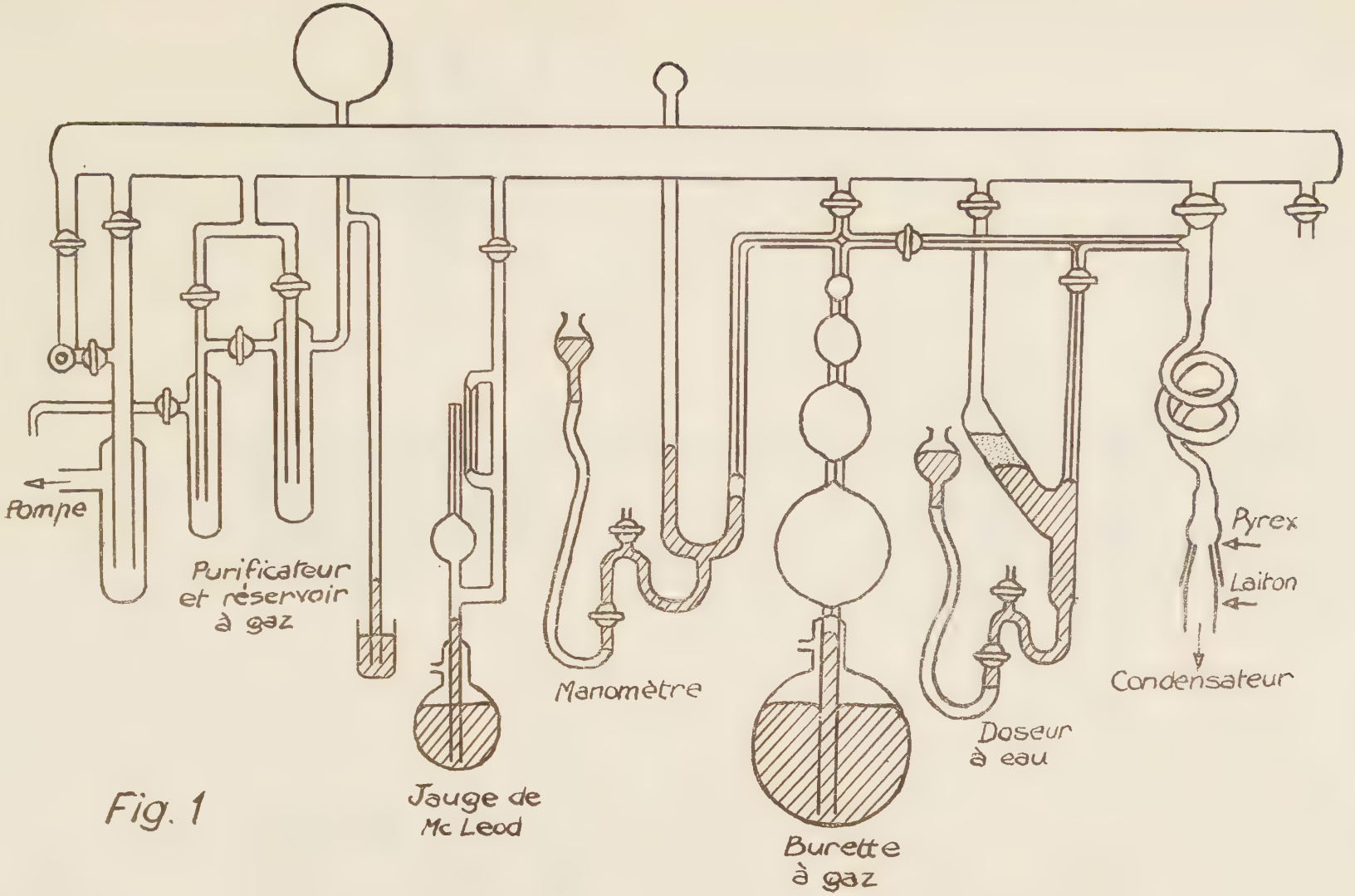
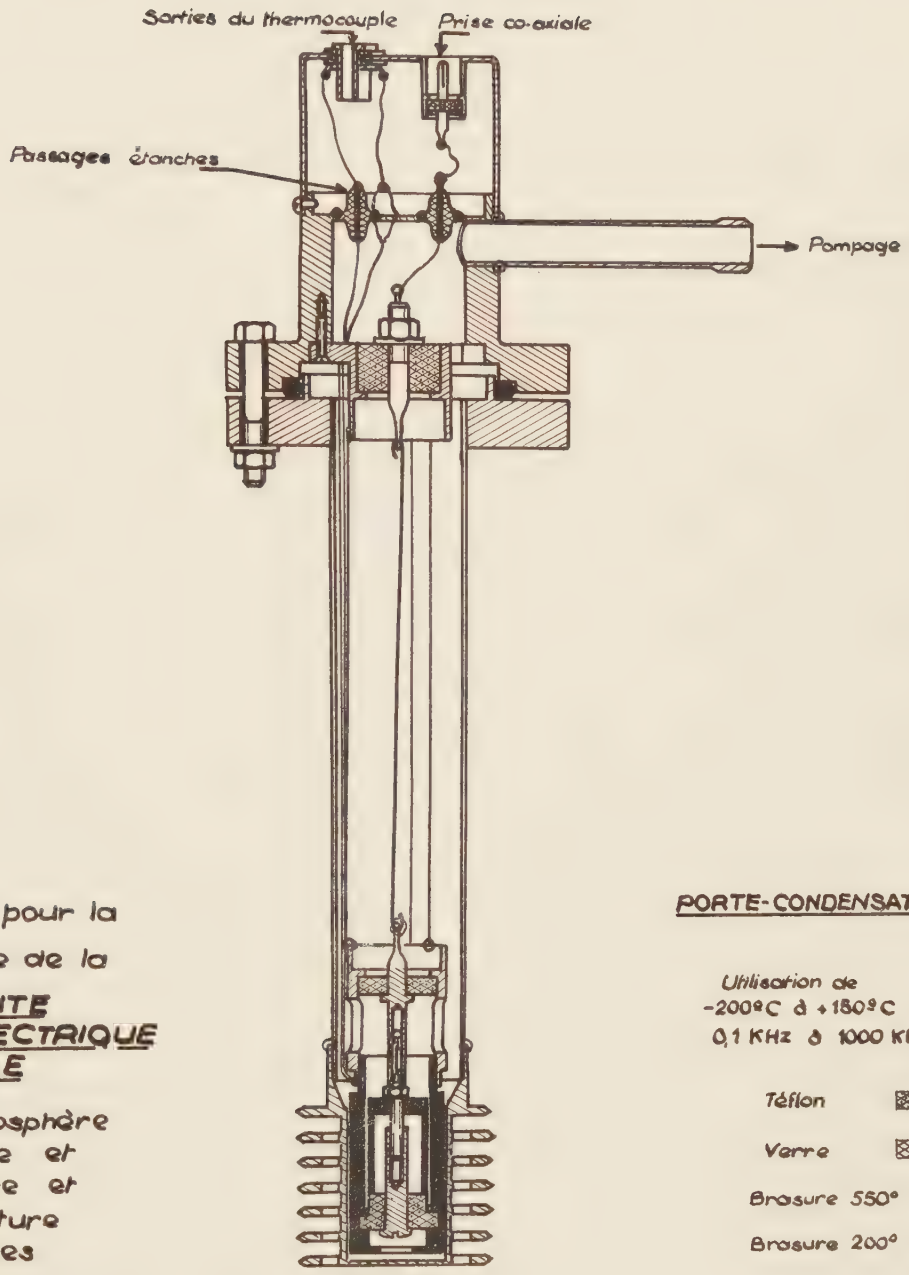

Pompe
Purificateur
et réservoir
à gaz
Jauge de
Mc Leod
Manomètre
Burette
à gaz
Doseur
à eau
Pyrex
Laiton
Condensateur

Fig. 1



Appareil pour la mesure de la

CONSTANTE DIELECTRIQUE COMPLEXE

en atmosphère contrôlée et fréquence et température variables

λ = Km & Hm.

PORTE-CONDENSATEUR

Utilisation de
-200°C à +180°C
0,1 KHz à 1000 KHz

Téflon
Verre
Brasure 550° ○
Brasure 200° ●

Fig. 2

Pour les fréquences les plus basses, les mesures ont été faites à l'aide d'un pont de Schering de la "General Radio Co" modèle 716-C, alimenté par un oscillateur du type 1302-A donnant en 5 gammes, des fréquences comprises entre 10 Hz et 100 KHz. La détection était assurée par un amplificateur General Radio et un détecteur de zéro 1231-B, avec filtre incorporé 1231-P5 de la General Radio également-Ce montage, excellent à 1 KHz et 10 KHz, était à 100 Hz assez perturbé par le 50 périodes du secteur et était très peu sensible à 100 KHz.

A 100 KHz, le même modèle de pont était utilisé mais il était alimenté par un oscillateur 1330-A de la General Radio, donnant en 8 gammes, des fréquences comprises entre 5 KHz et 50 MHz. La détection était assurée par un récepteur universel RU 535 de la Société Française Radio Electrique, pouvant détecter des signaux entre 70 KHz et 25 MHz avec une très grande sensibilité.

A 1000 KHz, nous avons employé les mêmes oscillateur et détecteur qu'à 100 KHz, mais avec un pont d'impédances spécial 716-CS1 de la General Radio, au lieu du 716-C qui ne peut être utilisé que jusqu'à 300 KHz.

4/ CONTROLE DE LA TEMPERATURE.

La température était contrôlée de la manière suivante: on plongeait l'enveloppe du condensateur dans un dewar contenant de l'azote liquide. Après avoir obtenu la température la plus basse possible et l'avoir maintenue pendant un certain temps, le dewar était graduellement abaissé et la température était lentement admise à augmenter pendant qu'on effectuait, de façon continue, les mesures électriques. Ces mesures ont toujours été faites à température croissante. Les températures étaient mesurées au moyen d'un thermo-couple BTE-CTE, dont la soudure chaude était en contact avec la paroi du condensateur lui-même. Les déviations d'un galvanomètre sensible provoquées par les différences de température entre les deux soudures du thermocouple, étaient transformées directement en degrés Kelvin par un étalonnage. On pouvait faire une lecture continue de la température, au lieu d'être obligé d'utiliser une lecture de zéro potentiométrique qui aurait été d'une grande incommodité dans ce cas. Malheureusement, le point zéro a tendance à se déplacer avec le temps, nécessitant de fréquents étalonnages. Les températures rapportées effectivement ne doivent donc pas être prises trop littéralement, étant sans doute entachées d'une erreur de moins de 1° à haute température et de 3° aux plus basses températures; mais ceci ne change pas les conclusions qualitatives déduites des résultats. Pour des recherches ultérieures, nous proposons d'utiliser un thermomètre à résistance de platine, qui doit être certainement supérieur au thermocouple pour cet usage.

Aux très basses pressions atteintes par le système, il était impossible de refroidir la cellule jusqu'à la température désirée. On a trouvé commode, après dégazage complet, d'introduire une petite quantité (sous pression d'environ 5 à 10 cm. de Hg) d'hélium sec dans l'appareil. Par ce moyen, le condensateur pouvait être rapidement refroidi jusqu'à une température aussi basse que l'on voulait. Il a été démontré par l'expérience que la présence d'hélium n'avait pas d'influence sur les propriétés adsorptives et électriques de l'échantillon Dans le cas de l'eau sur actigel et du chlorure d'éthyle sur rutile, l'hélium a été seulement utilisé pour refroidir la poudre sans aucun gaz adsorbé, puis on a pompé à nouveau pour éliminer l'hélium. La présence, ensuite, d'eau ou de gaz était suffisante pour permettre le refroidissement de l'échantillon sans hélium. Cependant, pour les autres systèmes, les basses températures exigées ne pouvaient être obtenues sans la présence d'hélium.

5/ TECHNIQUES OPERATOIRES .

a- Purification du gaz.

Le gaz à étudier était introduit dans le purificateur représenté sur la figure 1,par condensation dans l'un des pièges.Le gaz utilisé présentait généralement un haut degré de pureté,mais pour avoir une garantie supérieure,il était distillé de piège en piège 3 ou 4 fois,la première et la dernière portion étant éliminées par pompage après chaque distillation.Pour le mettre en réserve,le gaz était maintenu à l'état condensé dans le piège de droite.

b- Dosage du gaz.

Pour amener une quantité connue de gaz en contact avec l'échantillon,on a utilisé le procédé suivant :

Une petite quantité de gaz provenant du réservoir était d'abord libérée dans la conduite principale.De cette conduite,le gaz était introduit dans la burette.Le robinet situé entre la conduite et la burette à gaz était alors fermé.Le niveau du mercure dans la burette était monté jusqu'au repère inférieur.La pression indiquée par le manomètre à volume constant était lue à l'aide d'un cathétomètre.Le volume des différents ballons de la burette à gaz ayant été mesuré auparavant,le volume et la pression du gaz étaient connus et la quantité de gaz introduite pouvait être calculée.Cependant,la pression initiale étant généralement très petite,il était difficile de la lire avec précision.C'est pourquoi,après la première lecture,le niveau du mercure dans la burette était monté jusqu'au repère situé au dessous du ballon supérieur suivant,comprimant le gaz dans un volume plus petit,avec une pression plus élevée et plus facilement lisible.Par cette méthode,le gaz était progressivement comprimé dans des volumes de plus en plus petits.Dans chaque cas,la pression pour le volume original était calculée et on faisait la moyenne .Ainsi,la quantité de gaz introduite pouvait être connue avec une grande précision.Après les mesures de pression,le robinet entre la burette à gaz et le condensateur était ouvert et le gaz pouvait s'adsorber à la surface.

c- Dosage de l'eau.

L'introduction de l'eau dans le système s'effectuait d'une manière plus simple.Une petite quantité d'eau contenue dans le réservoir était admise dans la branche formée d'un capillaire calibré.La longueur de la colonne d'eau était mesurée.Le robinet du condensateur était ouvert,et après que la quantité d'eau désirée avait distillé dans le condensateur,le robinet était refermé.Après un délai de quelques minutes,pour permettre à la même quantité qu'auparavant de se condenser sur les parois du capillaire,la longueur de la colonne d'eau était mesurée à nouveau.La quantité d'eau introduite pouvait être ainsi mesurée avec précision.

III- RESULTATS ET DISCUSSION

1/ ACTIGEL "SEC".

Le gel de silice utilisé était du type commercial dit "Actigel" de la Société Prolabo(Paris) ; sa surface était d'environ 800 m2 par g(ou davantage) ; malheureusement,sa porosité n'était pas connue exactement : il s'agit vraisemblablement d'un produit très poreux avec prépondérance de pores très fins de l'ordre de 10 Å de rayon; 1,70 g. de poudre ont été utilisés.

Figure 3

Quand,par le procédé décrit précédemment,l'échantillon est dégazé aussi complètement que possible,on observe seulement à température assez basse,un très faible maximum de la courbe reliant tg δ à la température : la figure 3 reproduit la partie de la courbe montrant le maximum.Les mesures ont été poursuivies au dessus de o°C sans qu'aucun autre maximum ait été décelé.Ceci diffère donc nettement des observations de ROLLAND - BERNARD(29) et TIENNOT(30) qui ,pour un actigel riche en eau,ont signalé 2 maxima pour chaque fréquence de mesure : l'un assez faible,vers 150 à 170°K environ; l'autre,beaucoup plus intense entre 220 et 250°K environ.Dans notre cas(produit fortement déshydraté) seul apparaît le 1er maximum: il est d'ailleurs beaucoup plus faible et le maximum apparaît à une température nettement plus basse que celle indiquée par les auteurs précités.Il faut noter d'ailleurs que ceux-ci ne pouvaient dégazer leur produit comme nous l'avons fait avec notre installation.

Il n'est pas aisé de dire si les faibles maxima que nous signalons sont dûs à des traces d'eau résiduelles ou si elles sont caractéristiques du gel utilisé : précisons cependant,qu'un dégazage ultérieur du même échantillon a montré une diminution du maximum avec déplacement vers les températures plus basses.*Au premier dégazage, l'énergie d'activation U de l'actigel "pur" (déduite de Log ν -1/T) est faible,0,37 eV environ(elle décroît par dégazage ultérieur);* soulignons que l'introduction de faibles quantités de C_2H_5Cl font rapidement croître U jusqu'à 0,51 eV environ.

2/ CHLORURE D'ETHYLE ADSORBE SUR ACTIGEL .

Figure 4

La figure 4 donne un exemple typique des courbes reliant tgδ à la température absolue,pour 4 fréquences de mesure.On voit que le chlorure d'éthyle adsorbé amène un accroissement marqué de l'absorption,avec un déplacement net du maximum vers les températures plus élevées.Ces courbes ont été également suivies jusqu'au delà de o°C mais nous n'avons pas observé un autre maximum.

Figures 5, 6, 7, 8.

Les figures 5,6,7,8 et le tableau I montrent les courbes et les valeurs obtenues pour tg δ-T pour différentes quantités adsorbées. *Ces courbes permettent de voir l'accroissement d'absorption et le déplacement du maximum d'absorption vers les températures élevées.* On note également que des quantités adsorbées supplémentaires créent un accroissement régulier de l'absorption mais déplacent les maxima vers les températures plus basses.

12 Mars 1955

A_2 dose 0 Et_2Cl sur Actigel

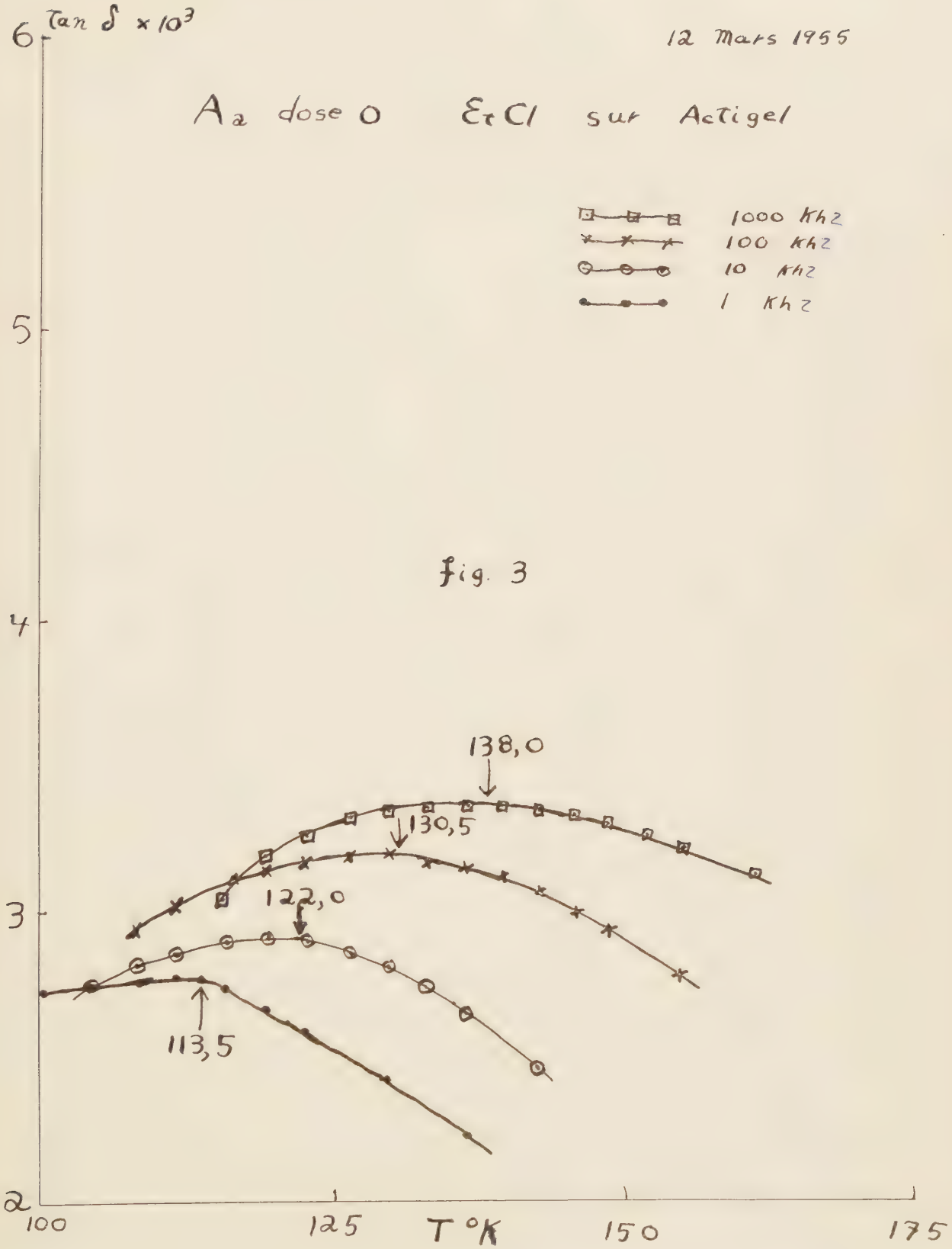


Fig. 3

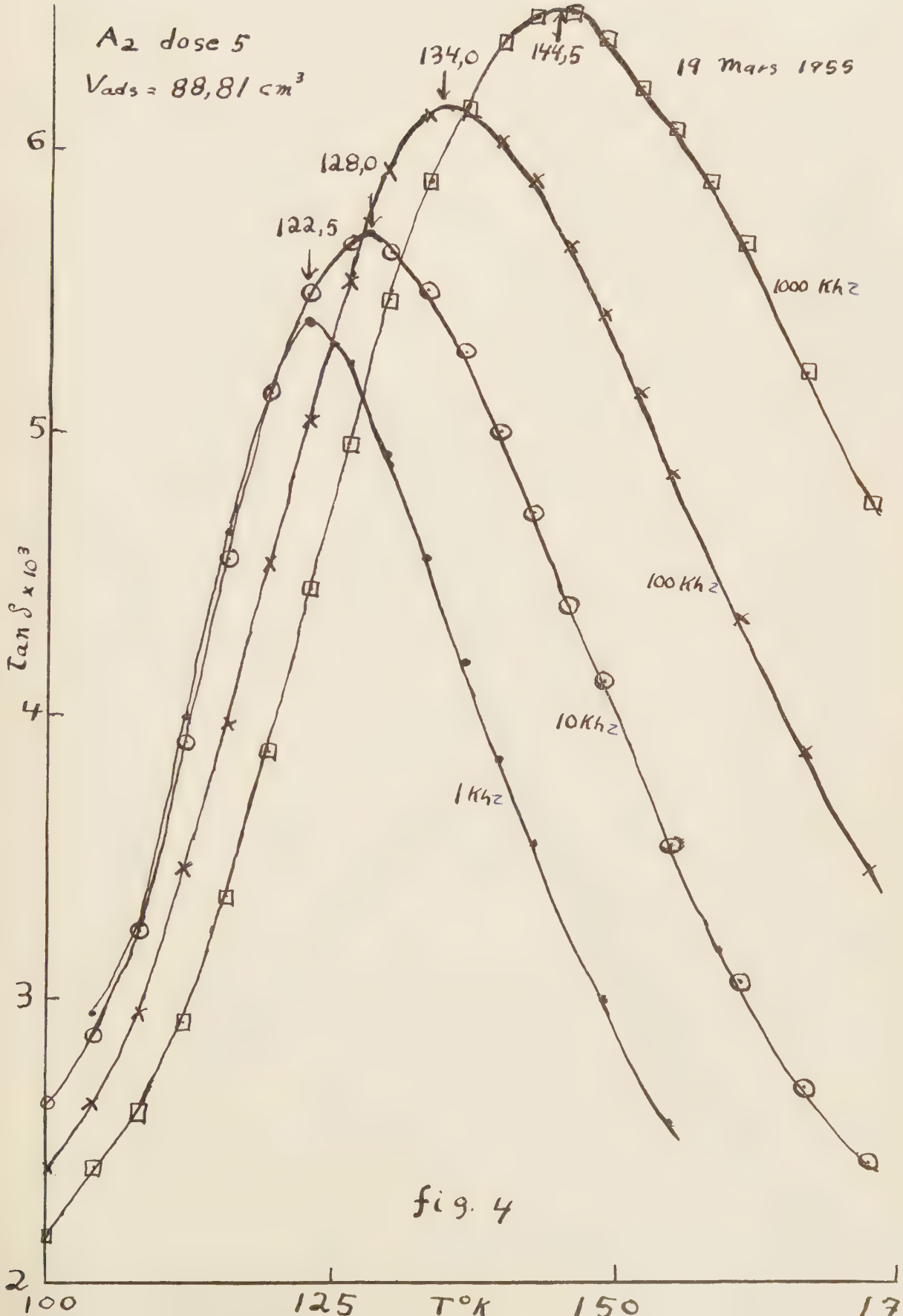

A2 dose 5
Vads = 88,81 cm³
19 Mars 1955
134,0
144,5
128,0
122,5
1000 Khz
100 Khz
10 Khz
1 Khz
Tan δ x 10³
6
5
4
3
2
100
125
T°K
150
175

fig. 4

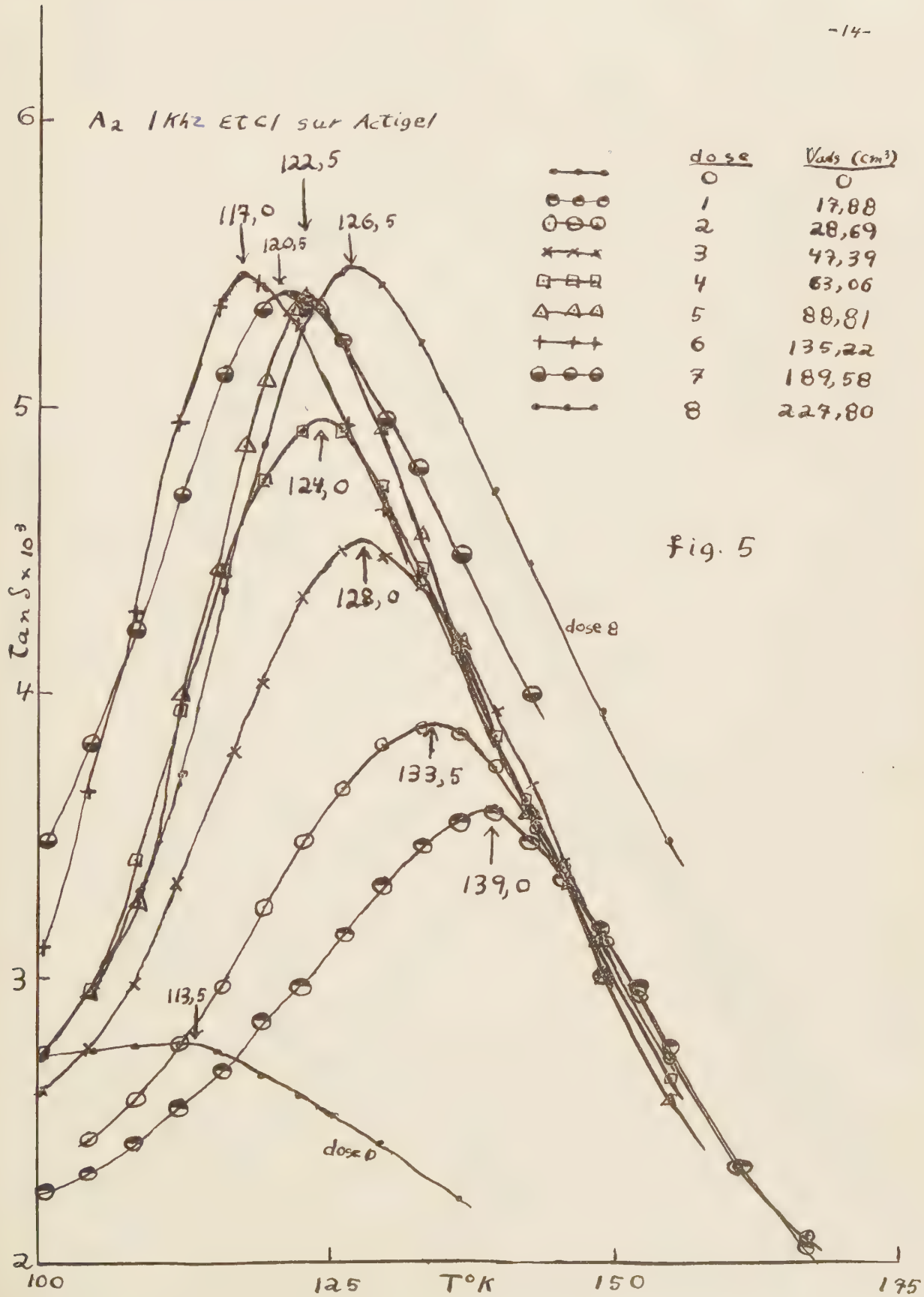

A2 1Khz EtCl sur Actigel
dose | Vads (cm³)
0 | 0
1 | 17,88
2 | 28,69
3 | 47,39
4 | 63,06
5 | 88,81
6 | 135,22
7 | 189,58
8 | 227,80
122,5
117,0
120,5
126,5
124,0
128,0
133,5
139,0
113,5
dose 8
dose 0
6
5
4
3
2
tan δ x 10³
100
125
T°K
150
175

Fig. 5

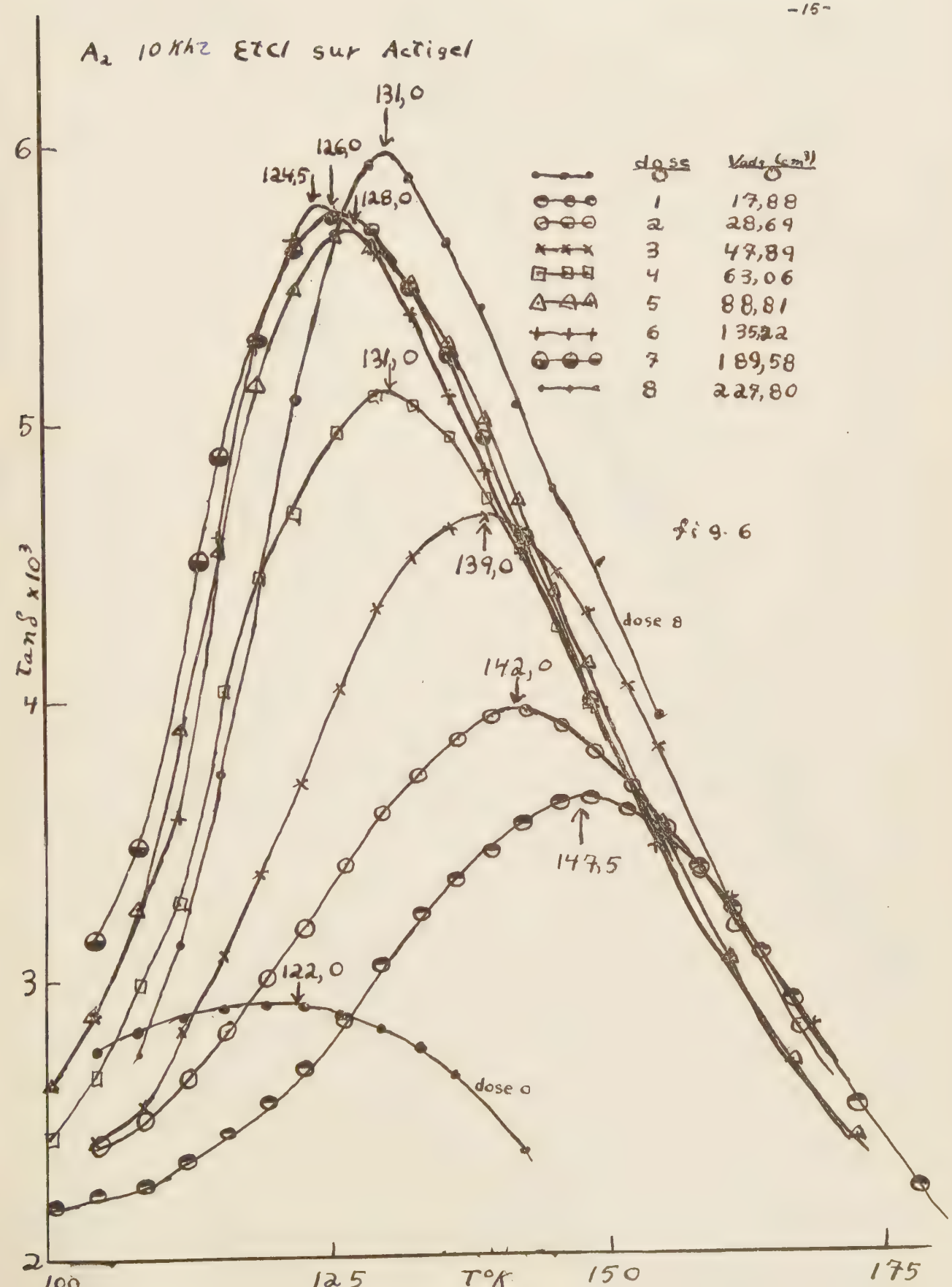

A2 10 Khz EtCl sur Actigel
131,0
126,0
124,5
128,0
131,0
139,0
142,0
147,5
122,0
dose 8
dose 0
dosse
Vads (cm3)
1 17,88
2 28,69
3 47,89
4 63,06
5 88,81
6 135,22
7 189,58
8 227,80
6
5
4
3
2
tanδ x10³
100
125
T°K
150
175

fig. 6

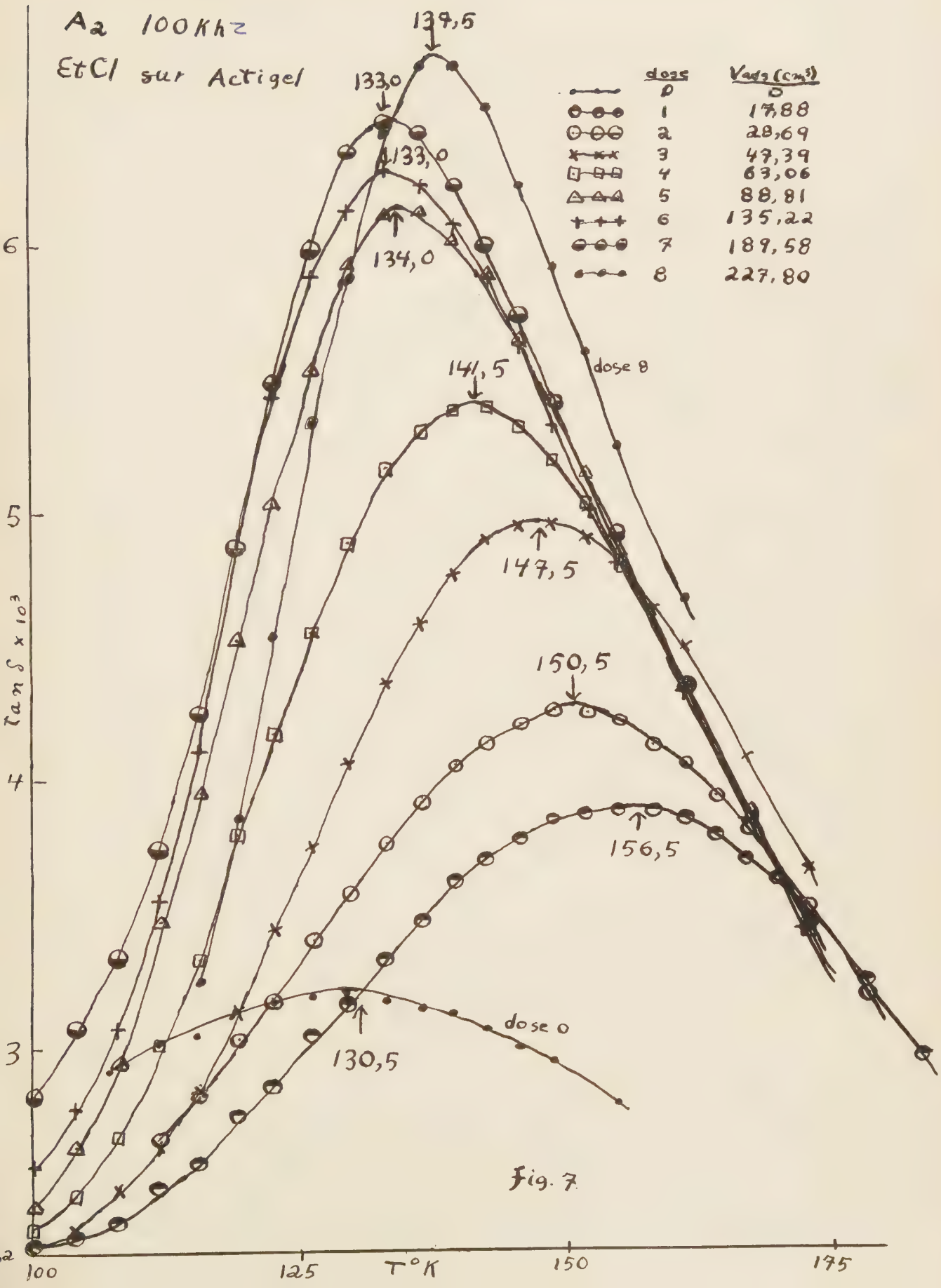

A2 100Khz
EtCl sur Actigel
137,5
133,0
133,0
134,0
141,5
147,5
150,5
156,5
130,5
dose 8
dose 0
dose p
Vads (cm³)
1 17,88
2 28,69
3 47,39
4 63,06
5 88,81
6 135,22
7 189,58
8 227,80
tan δ x 10³
6
5
4
3
2
100
125
T°K
150
175

Fig. 7

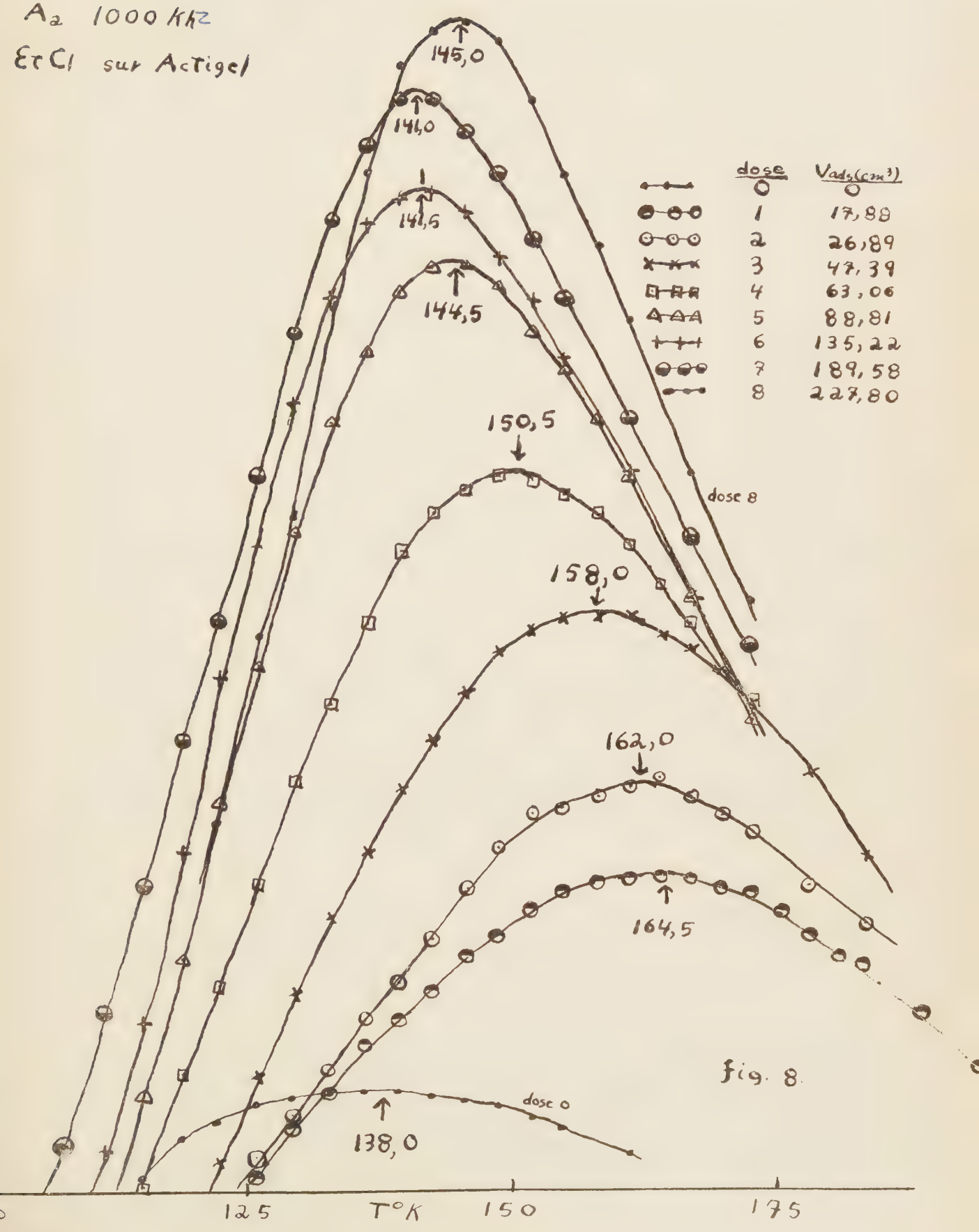

A2 1000 KHz
Et Cl sur Actigel
145,0
141,0
141,5
144,5
150,5
158,0
162,0
164,5
138,0
dose 8
dose 0
dose
Vads(cm³)
0
1 17,88
2 26,89
3 47,39
4 63,06
5 88,81
6 135,22
7 189,58
8 227,80
125
T°K
150
175

fig. 8.

TABLEAU I

Dose	Volume adsorbé (cm.P & T.norm.)	Masse adsorbée mg/g	Temp.du Maximum				Val.absolue du Max. X 10^3			
			1 Kc/ sec	10 Kc/ sec	100 Kc/ sec	1000 Kc/ sec	1 Kc/ sec	10 Kc/ sec	100 Kc/ sec	1000K sec
0	0,00		113,5	122,0	130,5	138,0	2,78	2,91	3,22	2,38
1	17,88	30,22	139,0	147,5	156,5	164,5	3,60	3,66	3,92	4,19
2	28,69	48,49	133,5	142,0	150,5	162,0	3,90	3,96	4,29	4,54
3	47,39	80,09	128,0	139,0	147,5	158,0	4,56	4,68	4,99	5,18
4	63,06	106,48	124,0	131,0	141,5	150,5	4,96	5,12	5,44	5,73
5	88,81	150,09	122,5	128,0	134,0	144,5	5,40	5,70	6,17	6,52
6	135,22	228,52	117,0	124,5	133,0	141,5	5,48	5,80	6,32	6,79
7	189,58	320,39	120,5	126,0	133,0	141,0	5,43	5,76	6,50	7,16
8	227,80	384,98	126,5	131,0	137,5	145,0	5,50	5,98	6,75	7,43

On doit noter,d'après le Tableau I,que dans chaque cas,*l'intensité du maximum croît avec la fréquence,contrairement aux prévisions de la théorie de DEBYE(5)*:on sait que selon celle-ci l'intensité du maximum devrait être indépendant de la fréquence.Un phénomène analogue a été observé dans le cas des aluns(A paraître Congrès Basses Températures Paris septembre 1955).

Les doses 7 et 8 semblent montrer un comportement anormal: la température des maxima pour ces doses semble retourner vers les hautes températures -et ceci de façon plus nette en basse fréquence qu'en haute fréquence-Toutefois,la détermination B.E.T.du volume correspondant à une couche monomoléculaire donne environ 90 cm^3(conditions N.T.P.soit 152,15 mg/g) et il est donc probable que l'échantillon est déjà saturé pour les volumes correspondants aux doses 7 et 8 : dans ces cas,le liquide libre doit apparaître.

Laissant donc de côté les doses 7 et 8 pour lesquelles il y a doute,on peut tracer la courbe reliant,pour une fréquence donnée,la température du maximum au volume adsorbé; on observe une relation linéaire avec une chûte brusque de la pente pour une valeur du volume adsorbé correspondant assez bien à l'apparition de la couche monomoléculaire

Figure 9

Cette courbe est représentée par la figure 9.Cette observation s'accorde avec celle de LE BOT et LE MONTAGNER (21, 23) pour l'eau adsorbée sur actigel,en ondes centimétriques.

Figure 10

Comme le montre la figure 10,une courbe analogue s'obtient-mais avec une dispersion plus faible des points-en portant l'intensité du maximum d'absorption en fonction du volume adsorbé.Ici encore,il y a un changement soudain de la bande lors de la formation de la couche monomoléculaire.Cette dernière courbe montre,en outre que si,en basse fréquence,on obtient sensiblement une droite horizontale,en haute fréquence la pente augmente d'auant plus que la fréquence est plus élevée.Ceci tend à indiquer qu'il y a encore une absorption sensible pour le gaz adsorbé après les saturations de la première couche monomoléculaire.

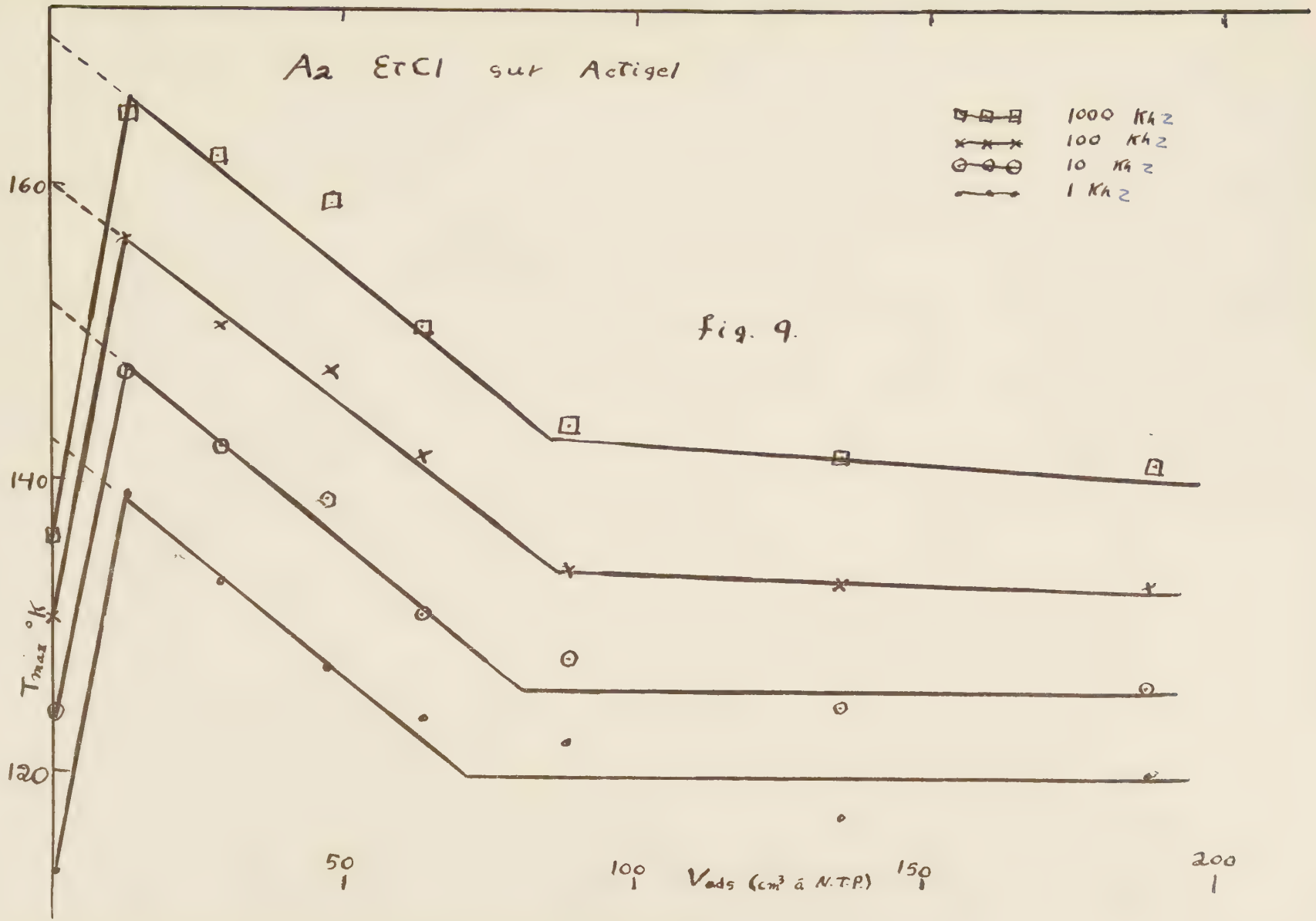

Az EtCl sur Actigel
1000 Khz
100 Khz
10 Khz
1 Khz
160
140
120
T_{max} °K
50
100
150
200
V_{ads} (cm³ á N.T.P.)

fig. 9.

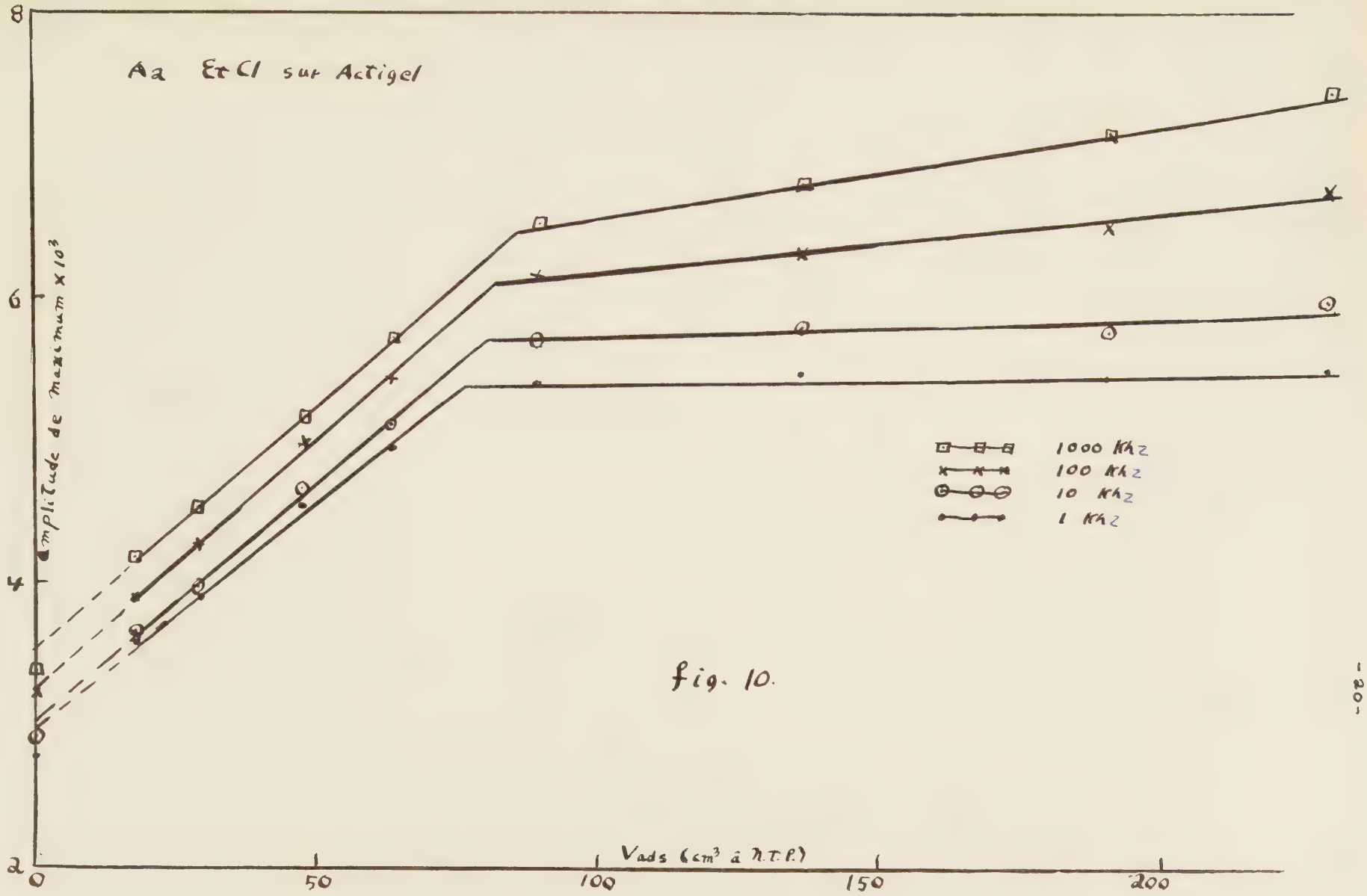

Aa Et Cl sur Actigel
8
6
4
2
Amplitude de maximum x 10³
0
50
100
150
200
Vads (cm³ à N.T.P.)
1000 KHz
100 KHz
10 KHz
1 KHz

fig. 10.

La figure 11a montre les courbes reliant log ν à 1/T pour les diverses quantités adsorbées.

Figure 11a

On notera que la première dose amène un accroissement important de l'énergie d'activation U(0,510 eV) par rapport à celle de la poudre"pure"(0,371 eV).L'addition ultérieure de gaz amène à nouveau une lente diminution de U sans toutefois atteindre une valeur aussi faible que celle de la poudre "pure".

La figure 11b donne la variation de U en fonction du volume adsorbé.Nous avons tracé en pointillé,la partie comprise entre U pour le produit "pur" et U relatif à la première dose.

Il était important de tracer pour le chlorure d'éthyle la *courbe reliant l'énergie d'activation U à la quantité adsorbée*; c'est ce que montre la partie droite de la figure 11b ,analogue à la courbe reliant la chaleur d'adsorption à la quantité adsorbée.

Figure 11b

On trouvera sur la même courbe l'énergie d'activation de la poudre"sèche" avec divers pompages : A_2 correspond au premier pompage,E et C aux suivants et D correspond à la dernière expérience faite avec l actigel ; *on voit que l'énergie d'activation de la poudre desséchée diminue à chaque pompage* : Malgré le vide élevé et le pompage intensif utilisés,on n'enlevait pas toute l'eau liée sur le gel de silice; cependant,à chaque nouveau pompage,on en retire un peu plus.Par suite,si l'on admet que la courbe reliant U à la quantité adsorbée a même allure pour l'eau et le chlorure d'éthyle,hypothèse raisonnable-,on voit que la *courbe présente un maximum*.L'origine de ce maximum n'est pas clair; on a ici deux phénomènes opposés,l'un pour l'eau liée dans le cristal,d'énergie d'activation croissant avec la quantité fixée et l'autre pour l'eau adsorbée pour laquelle U décroît normalement quand la quantité adsorbée augmente.

Nous rapprocherons ce résultat de l'observation suivante faite par Melle BLANCHARD,relativement aux défauts de réseau dans les semi-conducteurs(communication privée): un maximum analogue s'observe quand on introduit des quantités croissantes de M_n^{++} dans Zn O(moins de 1%).

Figure 11c

La figure 11c montre les courbes relatives à des quantités adsorbées voisines pour le chlorure d'éthyle,l'ammoniac et l'eau sur actigel(d'après les données exposées plus loin).Il serait intéressant de comparer les énergies d'activation trouvées ici avec les chaleurs d'adsorption déduites de log ν en fonction de 1/T.

REMARQUE I - La partie réelle de la constante diélectrique complexe ϵ' a été mesurée également pour ce système,mais les mesures ne sont pas suffisamment reproductibles pour avoir beaucoup de signification.En tout cas,elles montrent les caractéristiques habituelles de l'absorption du type DEBYE(5) : valeurs faibles et pente nulle de ϵ' à basse température,accroissement de la pente dans la région du maximum de ϵ'' en fonction de T,et valeurs élevées,et pente nulle à haute température.La figure 12 montre la forme classique de toutes ces courbes.

Figure 12

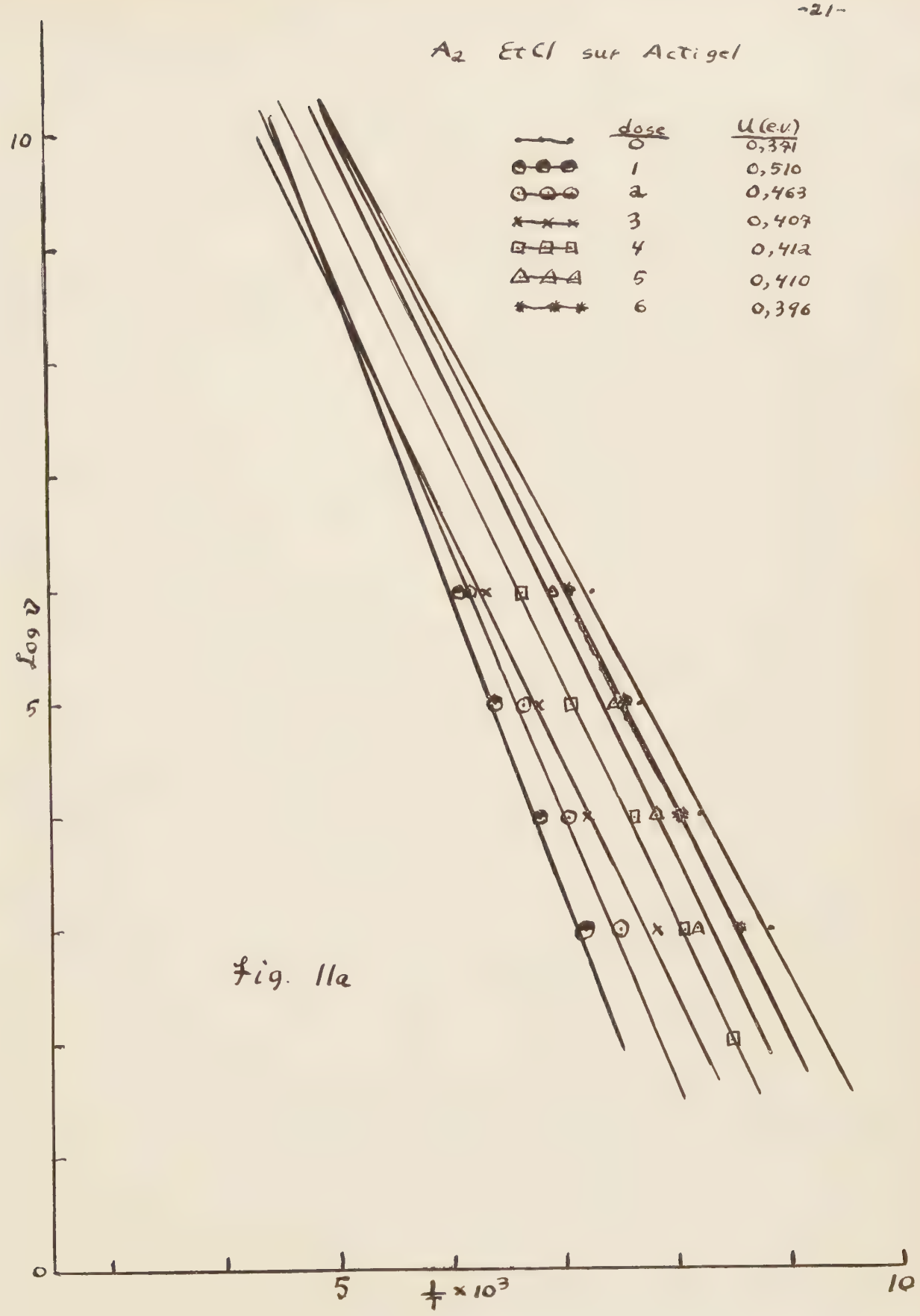

A2 EtCl sur Actigel
dose
U (e.v.)
0 0,371
1 0,510
2 0,463
3 0,407
4 0,412
5 0,410
6 0,396
10
5 Log v
0
5
1/T x 10^3
10

Fig. IIa

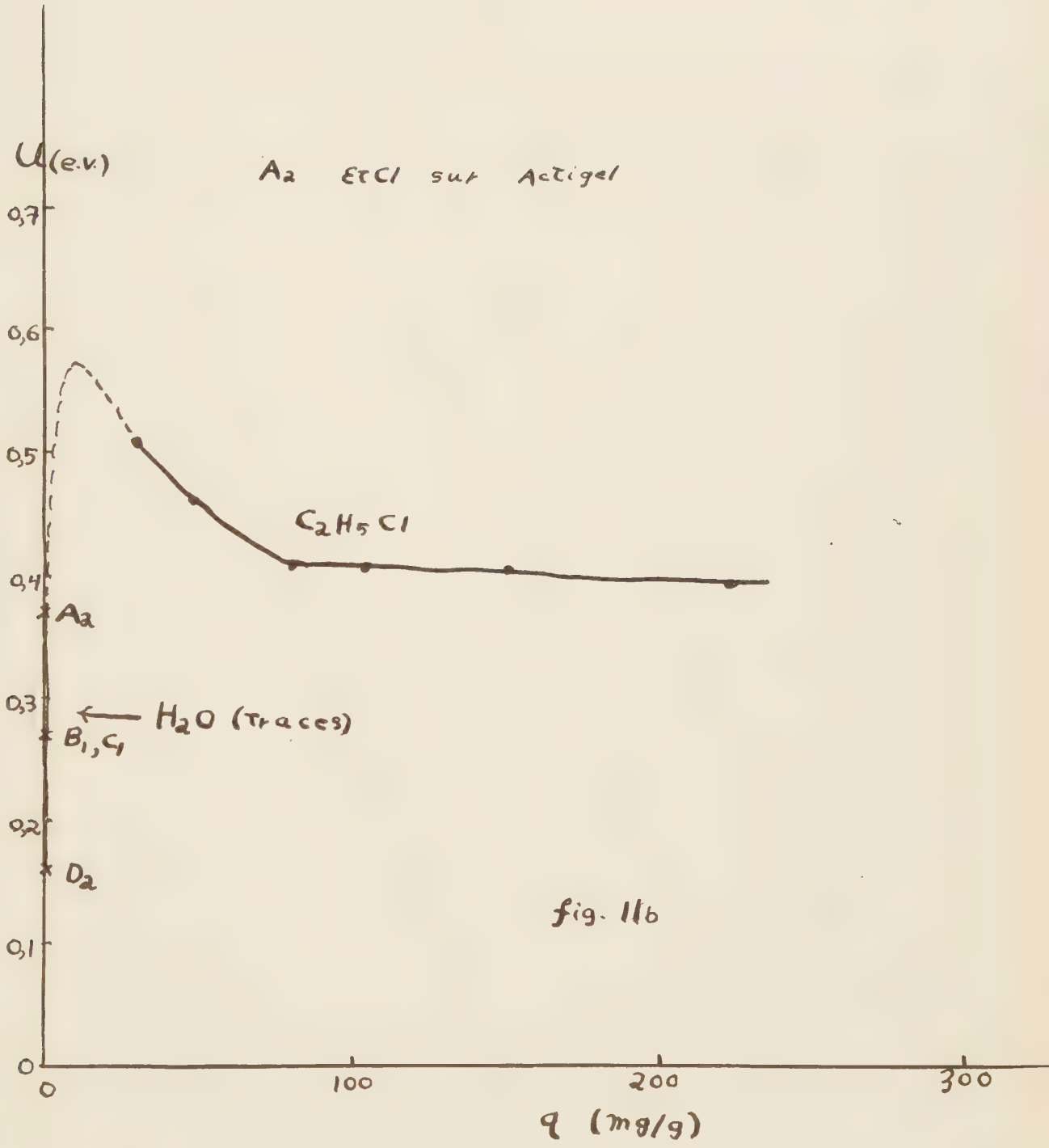

U (e.v.)
A2 EtCl sur Actigel
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
C2H5Cl
A2
H2O (Traces)
B1, C1
D2
0
100
200
300
q (mg/g)

fig. IIb

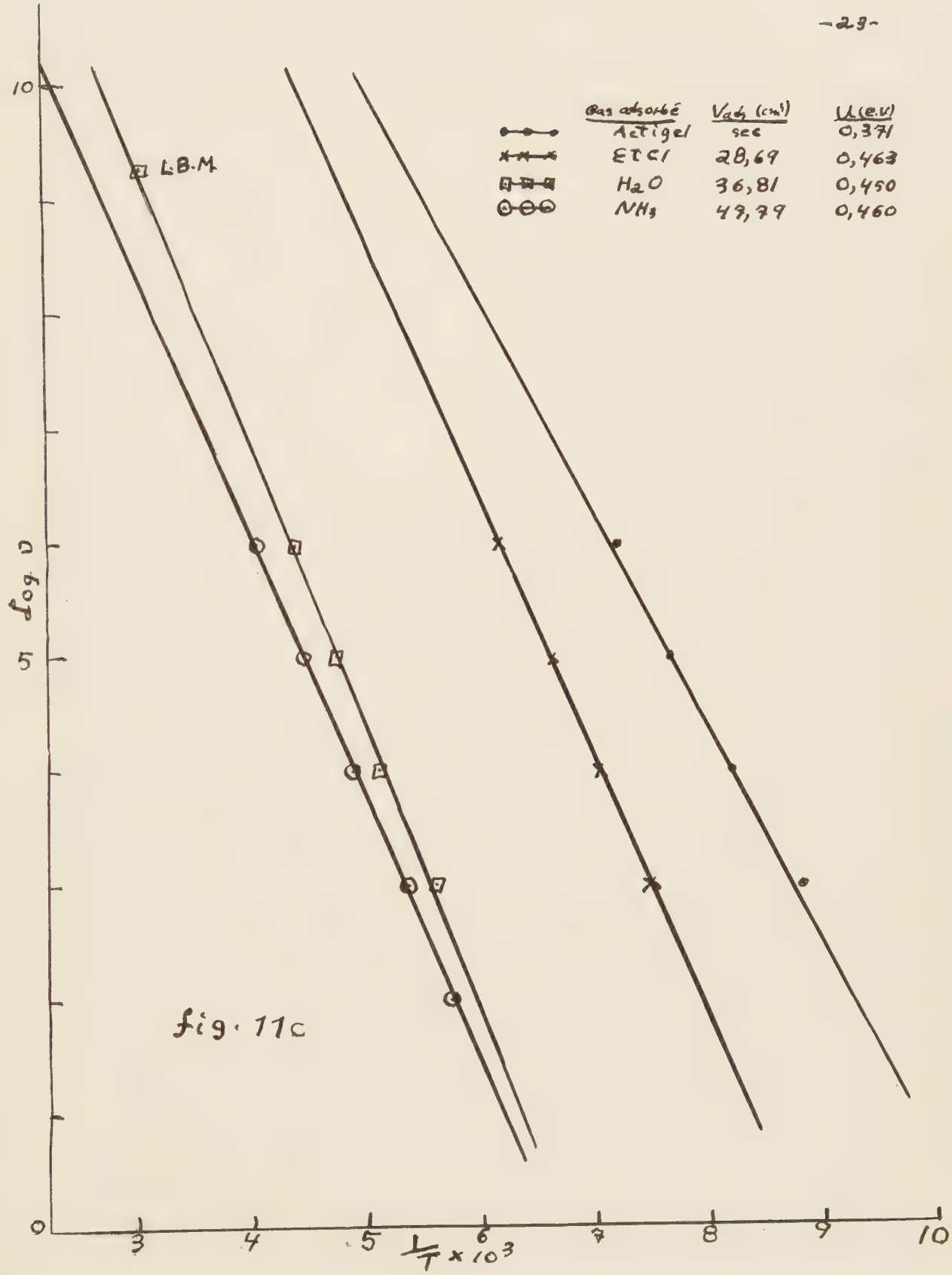

Gaz adsorbé
Actigel
V_{ads} (cm³) sec
U_s (e.V)
0,371
EtCl
28,69
0,463
H_2O
36,81
0,450
NH_3
43,79
0,460
L.B.M
10
5
0
log. D
3
4
5
6
7
8
9
10
$\frac{1}{T} \times 10^3$

fig. 11c

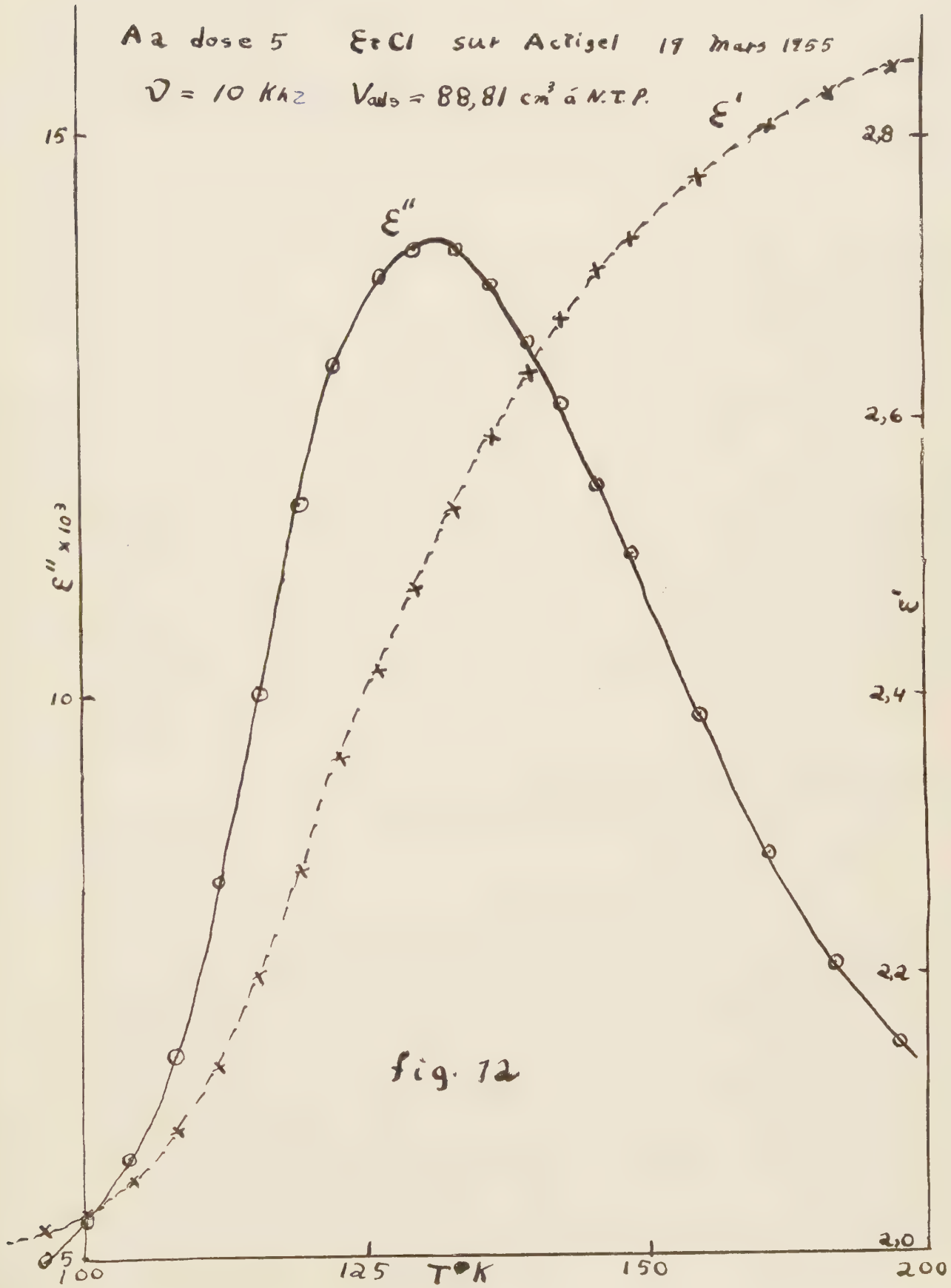

A 2 dose 5 Et Cl sur Actigel 19 Mars 1955
ν = 10 Khz V ads = 88,81 cm³ á N.T.P.
ε'
ε''
ε'' x 10³
ε'
15
10
5
2,8
2,6
2,4
2,2
2,0
100
125
150
200
T°K

fig. 12

REMARQUE II - Soulignons qu'il ne faudrait pas accorder une trop grande confiance aux valeurs utilisées pour le volume de la couche monomoléculaire: malheureusement, du fait du caractère variable de la température et des très faibles pressions obtenues aux basses températures de mesure, les isothermes P-V n'ont pu être déterminées pour les températures de mesure. La valeur de V_m employée a été calculée à partir d'une isotherme déterminée indépendamment à 10°C, valeur la plus basse à laquelle la température pouvait être maintenu suffisamment constante, pendant un certain laps de temps. En fait, la valeur admise pour V_m n'est pas fortement erronée mais il ne faut pas oublier quelle a été la technique employée

3/ BUTANE-n ADSORBE SUR ACTIGEL .

Deux raisons nous ont incité à faire une série de mesures sur le butane-n adsorbé : 1/ Contrôler les observations de WALDMAN et McINTOSH(27) selon lesquelles un gaz non polaire ne modifie pas les propriétés diélectriques de l'adsorbant; 2/ Vérifier les curieuses observations-assez contradictoires en apparence- de HEUKELON et Van REIJEN(12) qui, même pour un gaz non polaire, décelaient une dispersion quand ce gaz est adsorbé sur ge de silice (rappelons qu'il ne s'agit pas du même maximum que lui examiné ici).

Dans ces expériences, deux doses seulement ont été employées, l'une assez faible (60,03 mg/g) jugée nettement au dessous de la valeur correspond à la couche monomolécula re et l'autre, massive, 179,9 mg/g, jugée assez nettement au dessus de cette valeur. *Dans chaque cas, les courbes tg δ-T sont identiques à celles que montre la figure 13 dans le cas de l'actigel "pur".* Autrement dit, il n'y a pas de changement, ni dans l'intensité du maximum, ni dans la position du maximum de la courbe d'absorption par rapport à la poudre "pure". Ceci est en bon accord avec la théorie suivant laquelle le changement par rapport à l'abso tion de la poudre "pure" observé quand le chlorure d'éthyle est adsorbé, tient aux faits sui vants : a) le chlorure d'éthyle est un gaz polaire et doit donc montrer la dispersion DEBYE pour une fréquence et une température données. b) l'adsorption modifie le temps de relaxation de ce gaz et cette modification est fonction de la quantité adsorbée. Le butane- étant un gaz non polaire ne doit pas montrer de dispersion DEBYE et, par suite, ne doit pas modifier l'absorption caractéristique de la poudre "pure". C'est, en fait, ce que l'on observe

4/ AMMONIAC ADSORBE SUR ACTIGEL .

Un essai de vérification des résultats obtenus pour le système chlorure d'éth le-actigel a été fait en substituant au chlorure d'éthyle un autre gaz polaire, l'ammoniac ceci afin de voir si l'on obtenait des résultats semblables.

Figure 14

La figure 14 donne une courbe de tgδ en fonction de T (d'après une série de courbes que nous avons obtenues) qui a un caractère *très semblable à celles observées pour le chlorure d'éthyle, mais avec des maxima vers des températures bien plus élevées.* La première dose amène une augmentation de l'absorption et un déplacement des maxima vers les hautes températures, comme dans le cas du chlorure d'éthyle (voir figure 11c). L'énergie d'activation est aussi, dans ce cas, pratiquement égale à celle du chlorure d'éthy le. Les doses suivantes continuent à accroître l'absorption et rétrogradent les maxima vers les basses températures, toujours comme pour le chlorure d'éthyle. Toutefois, après la seconde dose, la température du maximum ne peut plus être déterminée avec précision : Ceci est dû au fait que le point d'ébullition de l'ammoniac est -33°C et que les maxima d'absorption sont, dans ce cas, peu éloignés de cette température. Par suite, la pression d équilibre de l'ammoniac adsorbé sur l'actigel pour de plus grandes quantités adsorbées n'est plus négligeable et, à l'inverse du cas du chlorure d'éthyle, toute modification de la température changera notablement la pression d'équilibre et par conséquent, la quantité adsorbée. Il en résulte un changement apparent de la température du maximum.

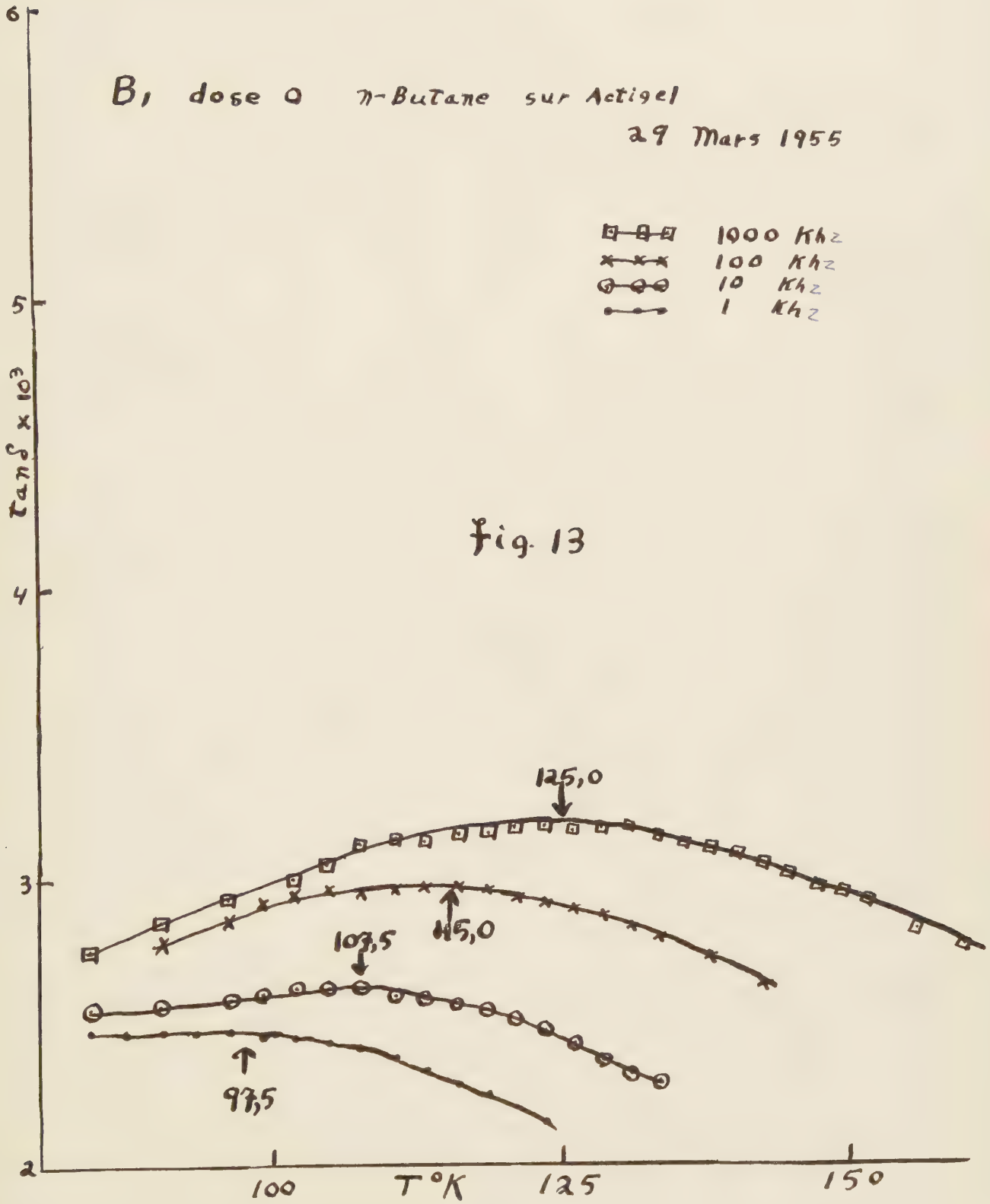

B1 dose 0 n-Butane sur Actigel
29 Mars 1955
1000 Khz
100 Khz
10 Khz
1 Khz
tanδ x 10³
6
5
4
3
2
125,0
115,0
103,5
97,5
100
T°K
125
150

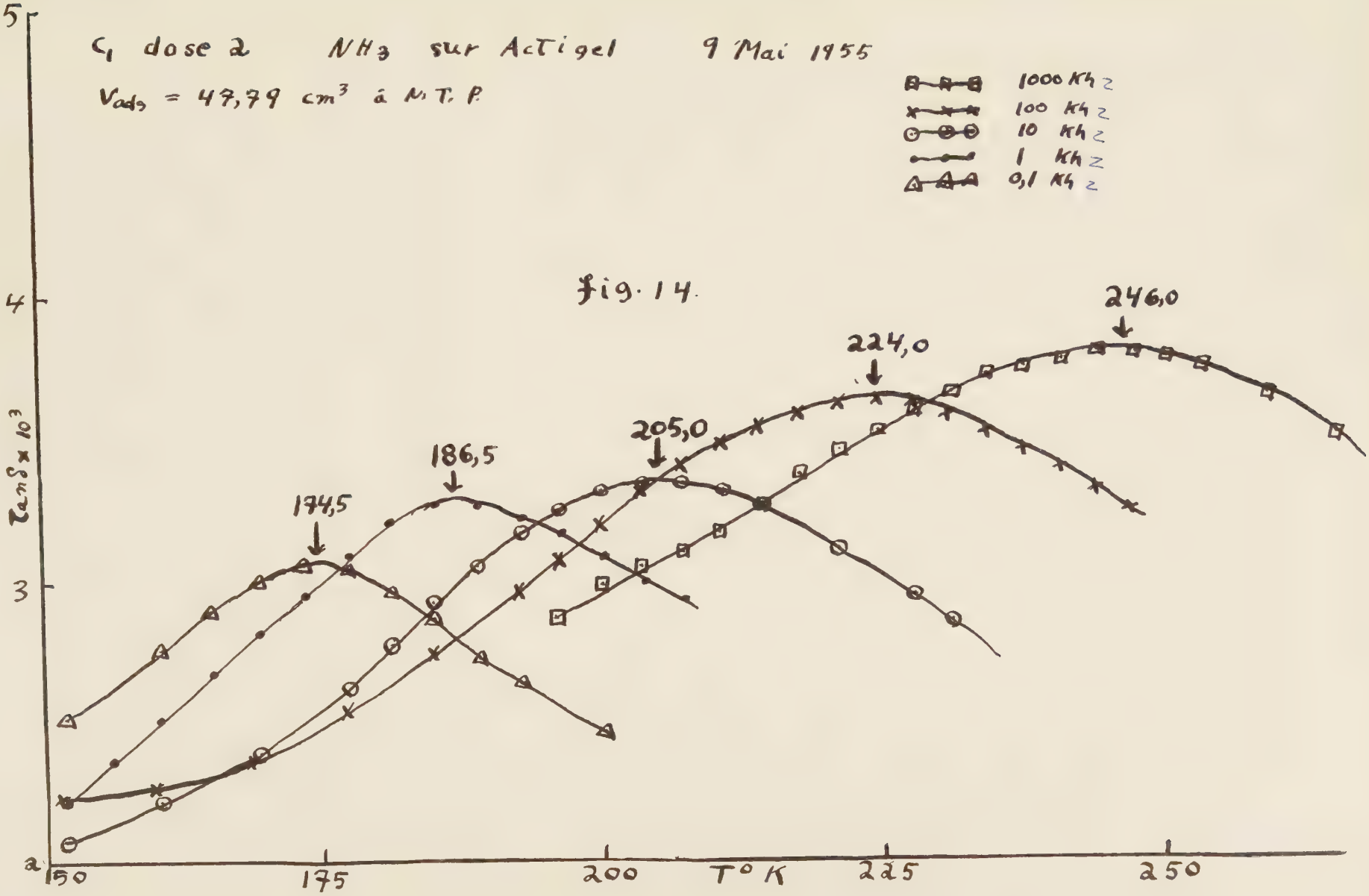
Fig. 13

C_1 dose 2 NH_3 sur Actigel 9 Mai 1955

$V_{ads} = 47{,}79\ cm^3$ à N. T. P.

1000 KHz
100 KHz
10 KHz
1 KHz
0,1 KHz

fig. 14.



5/ EAU ADSORBEE SUR ACTIGEL .

L'étude de l'eau adsorbée sur actigel a eu un double but : a) contrôler les résultats des expériences préliminaires en substituant l'eau au chlorure d'éthyle. b) confirmer les travaux de ROLLAND-BERNARD(29) et de TIENNOT(30) mais pour des quantités adsorbées plus faibles.Toutefois,aucune interprétation quantitative ne peut être donnée pour les résultats sur eau-actigel : en effet,les longues durées nécessaires à l'équilibre n'ont jamais été atteintes.Cependant,les résultats sont assez significatifs pour permettre une interprétation qualitative assez satisfaisante .

La première quantité adsorbée montre seulement un maximum de la courbe tgδ-T avec les mêmes caractéristiques que celles du chlorure d'éthyle et de l'ammoniac mais à une température intermédiaire.Le maximum II signalé par ROLLAND-BERNARD et par TIENNOT n'a pas été trouvé,même jusqu'à la température de 273° K,mais cela n'exclut pas la possibilité de son existence à température plus élevée(les concentrations que nous utilisons ici sont plus faibles que celles employées par ces auteurs).

La seconde dose montre l'augmentation habituelle d'absorption et la diminution de la température du maximum I.En outre,la courbe relative aux plus basses fréquences,commence à montrer le début de la bande d'absorption II à haute température,mais l'appareillage ne permettait pas de la suivre au delà.

Des doses ultérieures déplaçant le maximum II vers de plus basses températures, celui-ci apparaît d'abord à la fréquence la plus basse et enfin pour les 3 fréquences inférieures.En outre,comme l'avaient signalé ROLLAND-BERNARD(29) et TIENNOT(30),on note que la température de la bande d'absorption I semble rester constante bien que son amplitude s'accroisse avec la quantité adsorbée; cependant,la température et l'amplitude de la bande II décroissent avec la quantité adsorbée.En fait,pour les dernières doses,les maxima de la bande I semblent rétrograder vers les hautes températures de telle sorte que les deux bandes semblent se rapprocher rapidement.Cependant,il semble que le comportement anormal de la bande I est surtout dû au chevauchement de la bande II intense,ce qui tend à déplacer le maximum apparent de la bande I vers les températures élevées.Ceci peut également expliquer la courbure apparente des courbes log ν -1/T signalée par ROLLAND-BERNARD et TIENNOT pour les maxima de la 1ère bande.Il faut noter que ce chevauchement par la bande II change aussi l'amplitude du maximum de la bande I.

Figure 15

La figure 15 montre une courbe typique où les 2 bandes sont observées.Le Tableau II apporte les données expérimentales pour les mélanges eau-actigel.

TABLEAU II

Région I

Dose	V.ads. cm^3 à N.T.P.	q mg/g	Température du max. 1 Kc/sec	10 Kc/sec	100 Kc/sec	1000 Kc/sec	Val.absolue du Max. X 10^3 1 Kc/sec	10 Kc/sec	100 Kc/sec	1000 Kc/sec
0	9.5	5.6	195.0	208.0	213.0	237.0	2.98	3.14	3.28	3.32
1	29.6	17.4	178.0	195.0	210.5	226.0	4.80	5.06	5.28	5.38
2	46.1	27.1	184.0	202.0	209.0	225.0	6.15	6.55	7.10	7.60
3	71.7	42.2	185.0	198.0	214.0	225.0	7.70	8.50	9.20	9.90
4	97.9	57.6	185.0	195.0	207.5	224.0	9.25	10.00	11.00	12.10
6	135.0	79.4	189.0	203.5	212.0	223.0	12.10	13.15	14.20	15.20
7	176.4	103.8	194.0	205.5	213.5	218.5	14.40	15.90	16.60	17.90
8	213.4	125.5	196.0	208.0	212.0	222.0	16.40	18.90	19.00	21.00
9	252.7	148.4	194.5	206.0	213.0	222.0	18.40	20.90	21.20	24.40
10	292.2	172.3	197.0	207.5	216.5	226.0	21.40	24.00	25.40	26.30

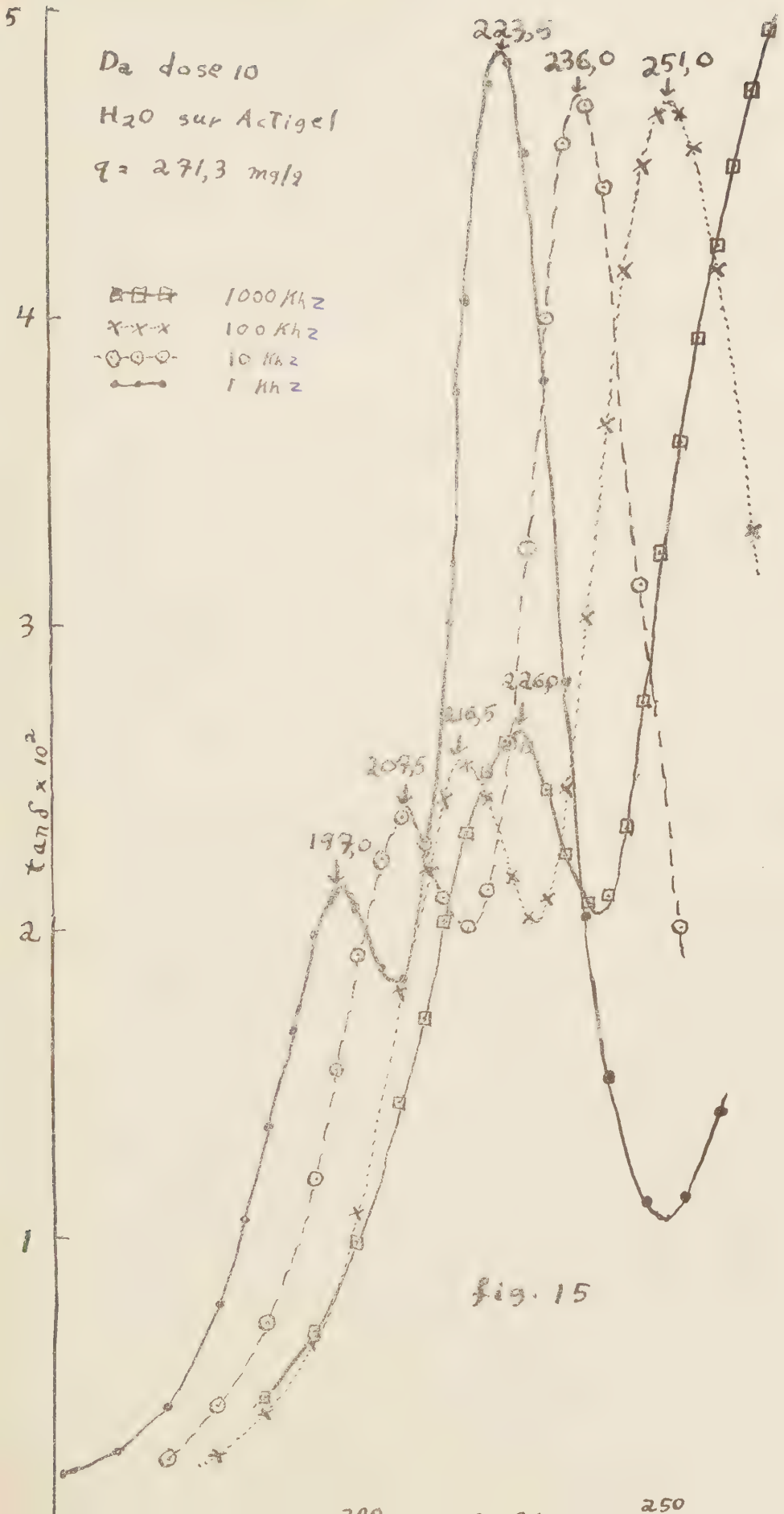

Da dose 10
H2O sur Actigel
q = 271,3 mg/g
1000 Khz
100 Khz
10 Khz
1 Khz
223,5
236,0
251,0
31 Mai 1955
226,0
216,5
207,5
197,0
tanδ x 10²
5
4
3
2
1
250
300

fig. 15

Dose	V ads. cm^3 à N T.P.	Q mg/g	Température du max				Val absolue du Max. X 10^3			
			1 Kc/ sec	10 Kc/ sec	100 Kc/ sec	1000 Kc/ sec	1 Kc/ sec	10 Kc/ sec	100 Kc/ sec	1000 Kc/ sec
8	2[illegible]4	[illegible]5.5	235.0	250[illegible]	274.9	[illegible]	43.2	48.8	55.4	--
9	252.3	[illegible]3.4	226.0	24[illegible]	259.[illegible]	[illegible]	4[illegible].5	45.5	48.2	--
10	29[illegible]	[illegible]7.2	[illegible]27.5	226.0	[illegible]	—	48.9	47.2	47.0	--

Figure 16

La figure 16 montre pour la bande I d'absorption l'intensité des maxima en fonction de la quantité adsorbée. Du fait de la perturbation par la bande II, on ne peut avoir grande confiance en cette courbe; la rassure de la courbe ne peut être assez bien définie pour savoir si elle correspond bien à la saturation de la couche monomoléculaire. Par ailleurs, il n'est pas possible de tracer la courbe reliant la température du maximum à la quantité adsorbée. Cependant, pour les 2 ou 3 premières doses, on peut tracer la courbe log ν_m/T. La figure 16 montre que la courbe obtenue est analogue à celles relatives à C_2H_5Cl ou NH_3 adsorbé sur actigel. Une excellente confirmation de la linéarité de cette courbe c'est que le point déduit des mesures à 3000 MHz de LE BOT et LE MONTAGNER (20,22) pour des quantités adsorbées voisines, tombe exactement sur la droite correspondant à nos mesures.

6/ CHLORURE D'ÉTHYLE ADSORBÉ SUR [illegible].

Afin de rechercher si *la nature poreuse de l'adsorbant a une influence* sur les résultats, nous avons décidé de répéter quelques unes des expériences précédentes en employant un rutile non poreux comme adsorbant.

Le TiO_2 a été obtenu grâce à l'amabilité de Dr. R. DAHLSTROM, Directeur technique de la National Lead Company-Titanium division, South Amboy N.J. (U.S.A.). Les particules sont de 0,01 à 0,08 microns de qui donne une surface spécifique d'environ 85 m^2 par g. L'échantillon renferme, comme impuretés de 2 à 3% de Na_2O, des traces d'autres composés minéraux et encore 3% d'eau avant dégazage. La préparation et les propriétés de ce TiO_2 ont été décrites par MORRISON, LOS et DRAIN (28).

Le Rutile sec semble montrer un très faible maximum vers 237°K à 1 Kc/s. et environ 250°K à 10 Kc/s. Le maximum est noyé dans une très forte absorption de conduction qui débute dès 200°C.

Fait surprenant, l'adsorption du chlorure d'éthyle ne modifie pas l'absorption par rapport au rutile sec. Trois essais distincts ont été faits pour des quantités totales adsorbées de chlorure d'éthyle de 8, 15 et 28 cm^3(N.T.P.) ; aucun changement de la courbe n'apparaît.

Cela signifie soit : 1° La bande d'absorption de C_2H_5Cl sur rutile se trouve à une température plus élevée (ou à plus basse fréquence), soit : 2° la bande d'absorption trouvée pour le chlorure d'éthyle sur actigel est dûe à la nature poreuse de l'adsorbant ainsi qu'à la nature polaire du gaz. La figure 17 donne un exemple de courbe obtenue (toutes les autres sont identiques)

Figure 17

On remarquera que le V_m calculé du chlorure d'éthyle sur rutile est d'environ 10 cm^3(N.T.P.).

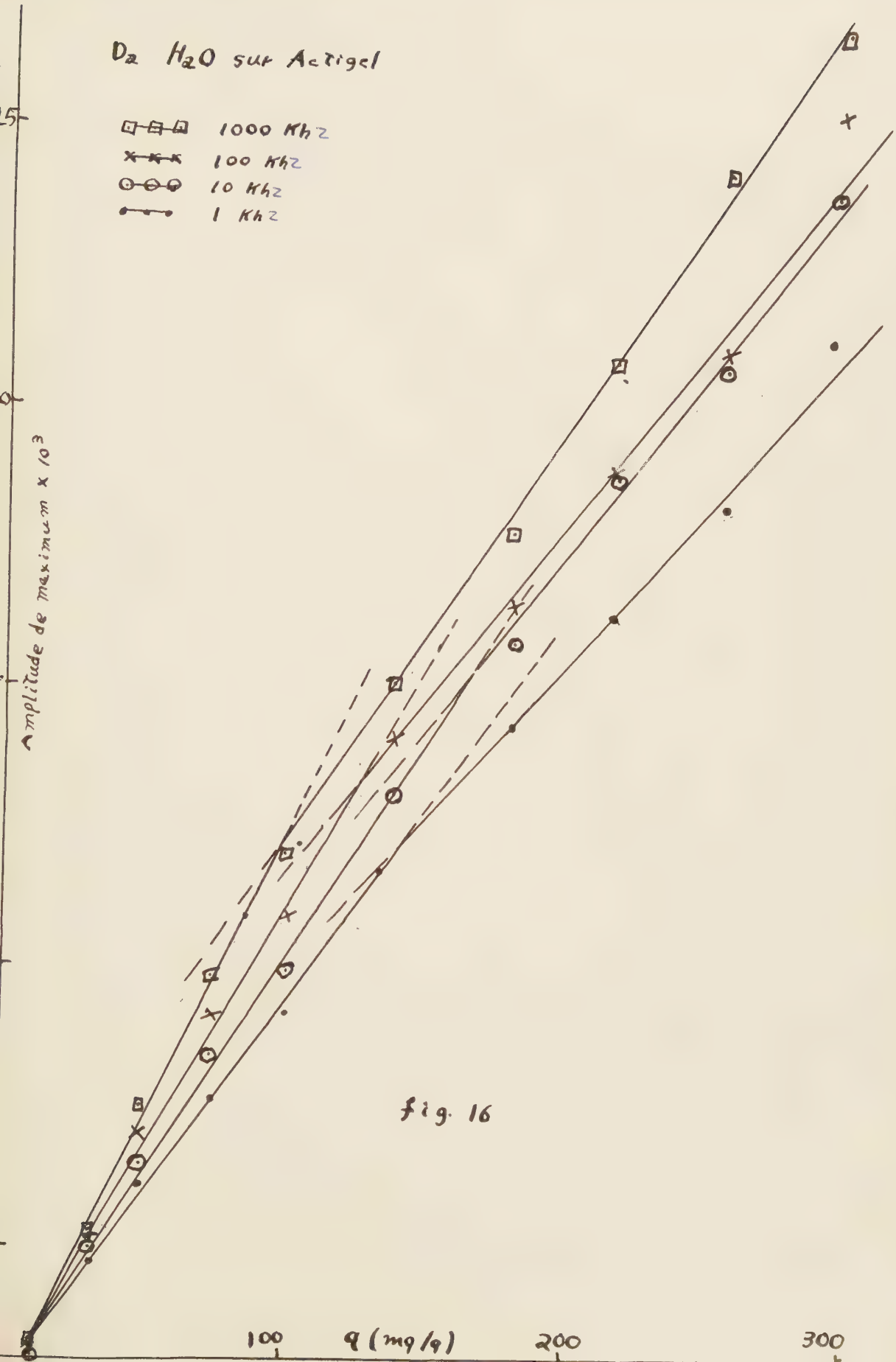

D_2 H_2O sur Actigel
1000 Khz
100 Khz
10 Khz
1 Khz
Amplitude de maximum x 10^3
100
q (mg/g)
200
300

fig. 16

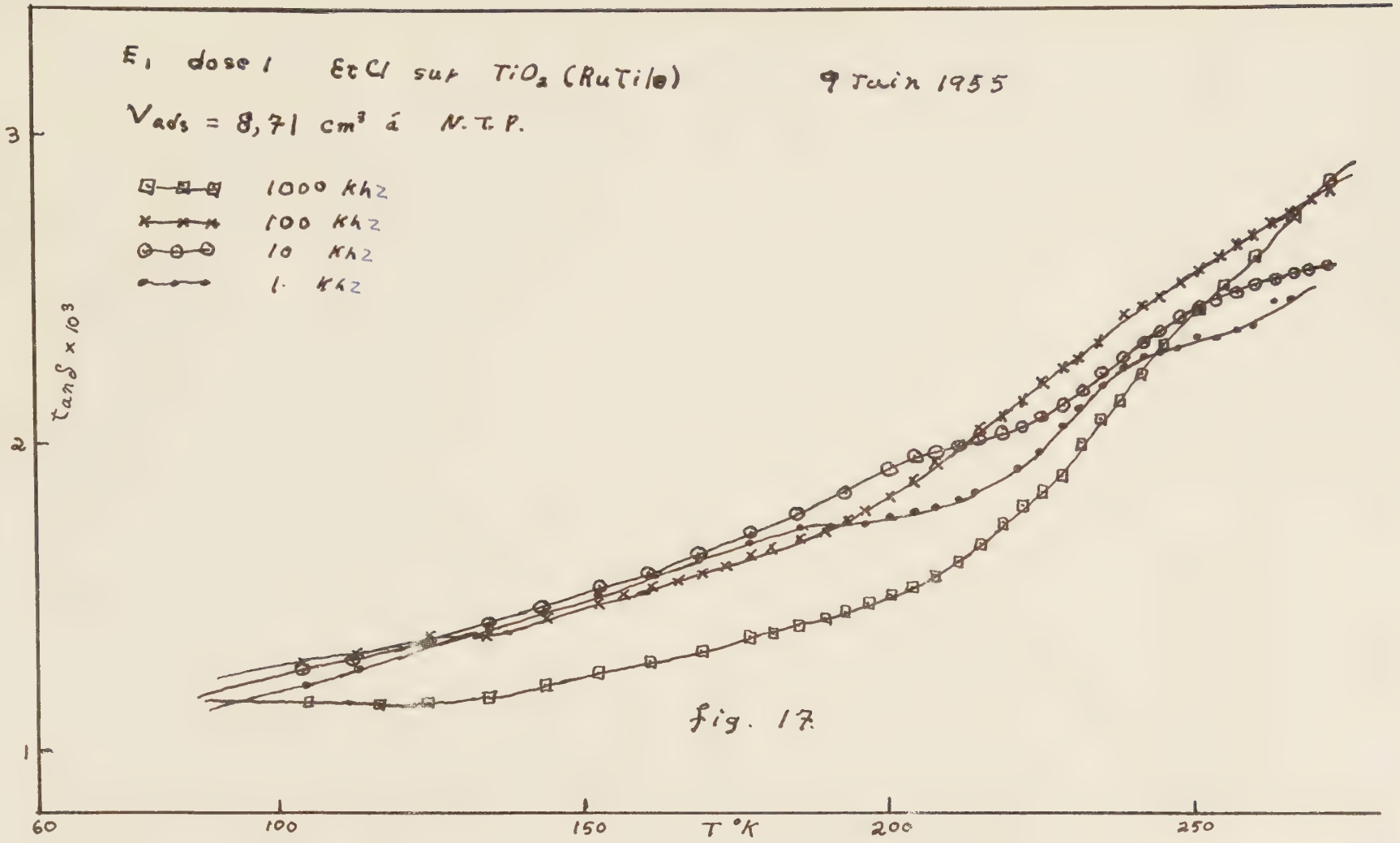

E1 dose 1 EtCl sur TiO2 (Rutile) 9 Juin 1955
Vads = 8,71 cm³ à N.T.P.
1000 Khz
100 Khz
10 Khz
1 Khz
tanδ x 10³
3
2
1
60
100
150
T °K
200
250

fig. 17

REMARQUE- La constante diélectrique ϵ' de la poudre pure et celle du système poudre-gaz diminue très légèrement quand la température s'élève puis croît à nouveau(fig.20).Ce phénomène s'observait également pour la poudre pure.On ne peut attribuer cet effet à l'influence du gaz.

7/ EAU ADSORBEE SUR RUTILE .

Les résultats négatifs précédents rendaient nécessaires l'extension de ces recherches au cas de l'eau fixée sur rutile - l'eau étant choisie du fait de la forte absorption décelée avec l'actigel.Nous avons fait deux expériences : dans l'une une faible quantité d'eau(26,2 mg/g) a été adsorbée sur le rutile préalablement dégazé; l'autre pour un échantillon de rutile renfermant 3 à 4% d'eau.

Figures 18 et 19

Les figures 18 et 19 donnent les résultats obtenus : *on n'observe pas de maximum d'absorption mais seulement une absorption fortement accrue à haute température.*Il semble que la conduction du rutile pure a été augmentée et déplacée vers les basses températures,masquqnt le faible maximum observé primitivement pour le rutile pur .

Ces résultats négatifs sont assez étonnants.Il semblerait que la très forte absorption notée sur actigel était due à la nature poreuse de l'adsorbant,en même temps qu'au caractère polaire de l'adsorbé.

Le corps adsorbé intervient également puisque le butane-n non polaire ne produit pas de changement de l'absorption de l'actigel et que l'absorption caractéristique de la poudre est fonction de la quantité adsorbée.

REMARQUE I- Nous avons observé récemment,en collaboration avec Melle HAGENE et M.FREYMANN que le rutile renfermant 3% d'eau ne présente pas d'absorption jusqu'à la température de 4°K,à 100 KHz(réfrigérant : hélium liquide).

REMARQUE II- Il est difficile de mettre en corrélation les différents résultats décrits ci-dessus .Le lecteur se rappellera que l'on a ici 4 exemples de systèmes distincts : (1) un gaz polaire adsorbé sur un adsorbant poreux - (2) un gaz polaire adsorbé sur un adsorbant non poreux - (3) un gaz non polaire adsorbé sur un adsorbant poreux et (4) un gaz non polaire adsorbé sur un adsorbant non poreux.Il n'y a pas eu de mesures faites sur le dernier système,mais étant donné les résultats entièrement négatifs obtenus dans les recherches sur le n-butane adsorbé sur actigel et le chlorure d'éthyle adsorbé sur rutile, il est à peu près certain que des résultats négatifs seraient aussi obtenus avec des mesures sur le n-butane non polaire adsorbé sur du rutile non poreux.

La différence qui apparaît dans les résultats entre les deux premiers systèmes est très nettement mise en évidence par des observations faites antérieurement et par les figures 20-21-22.Rappelons nous la faible absorption présentée par le chlorure d'éthyle adsorbé sur actigel poreux et l'absence totale d'absorption présentée par le même gaz adsorbé sur rutile non poreux.Ces deux seuls points sembleraient nettement prouver que c'est seulement la condensation de liquide dans les pores qui donne lieu à une dispersion du type DEBYE.Cependant,les résultats des mesures sur l'eau adsorbée compliquent grandement l'hypothèse .Ici,on n'a pas seulement une absorption du type DEBYE avec deux maxima pour l'actigel,comme sur la figure 18,mais pour le rutile non poreux il y a accroissement très important de l'absorption,de l'ordre de 100 fois celle du rutile sec,comme on peut le voir sur les figures 19 et 20.Ceci semble indiquer que c'est un effet dû à l'adsorbé, absolument indépendant de l'adsorbant.Ce dernier point est entièrement confirmé par les résultats totalement négatifs obtenus pour le n-butane sur actigel non poreux.

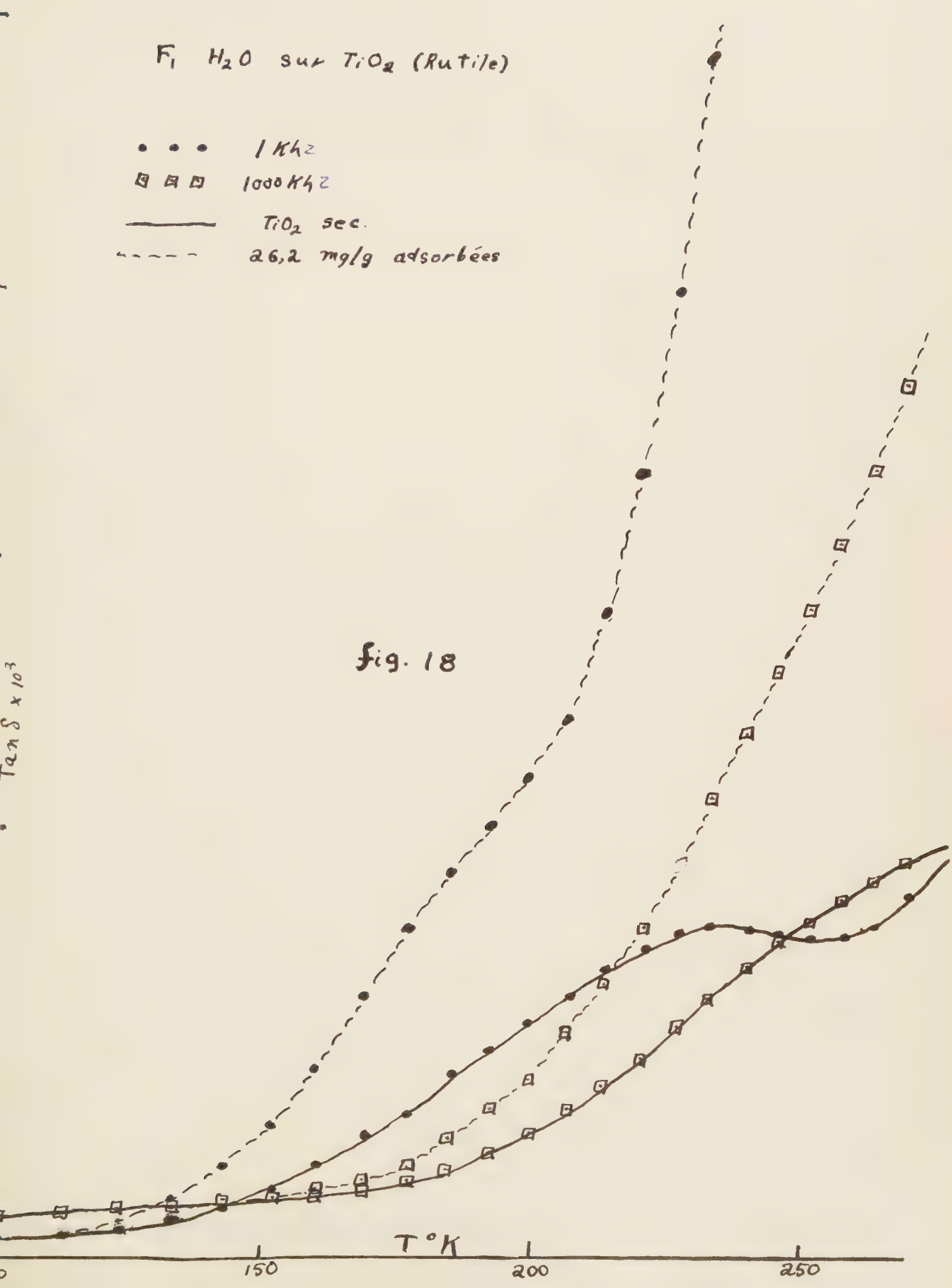

F1 H2O sur TiO2 (Rutile)
1 Khz
1000 Khz
TiO2 sec.
26,2 mg/g adsorbées
Tan δ x 10³
T°K
150
200
250

Fig. 18

F_2 Rutile non pompé 24 Juin 1955
3% à 4% H_2O

1000 Khz
1 Khz

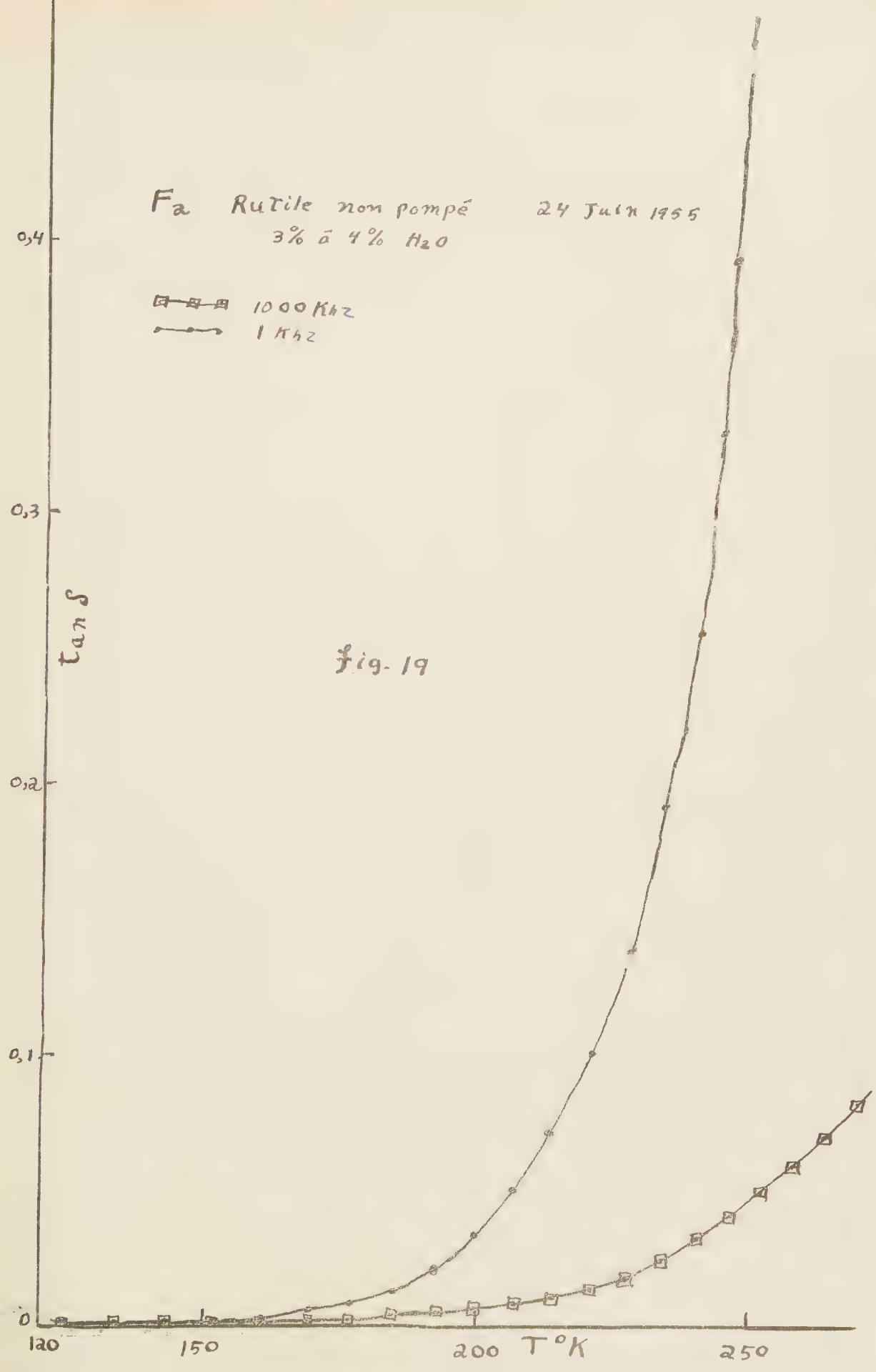


Fig. 19

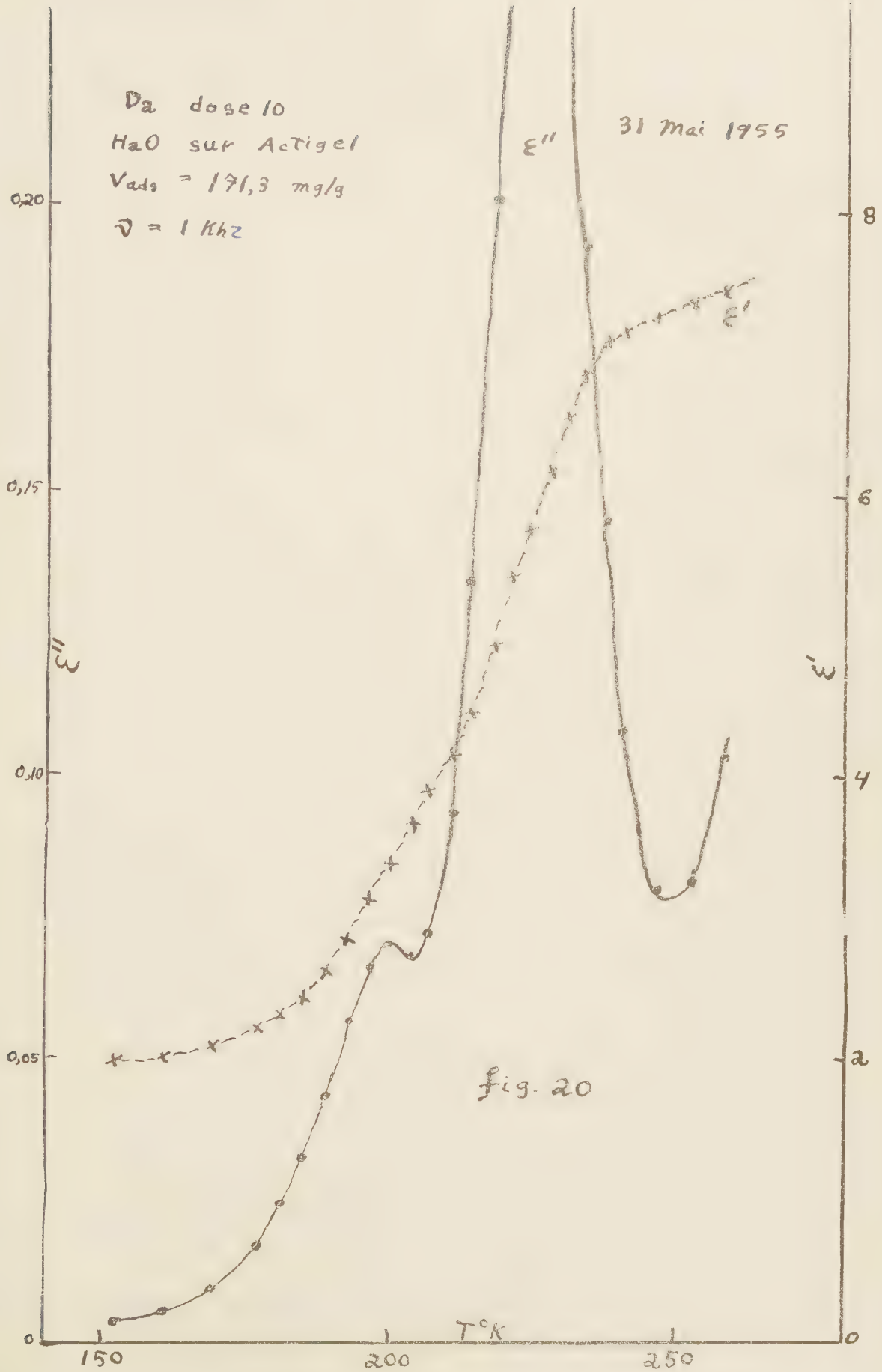

Da dose 10
HaO sur Actigel
Vads = 171,3 mg/g
ν = 1 Khz
ε''
31 Mai 1955
ε'
0,20
0,15
0,10
0,05
0
8
6
4
2
0
T°K
150
200
250

fig. 20

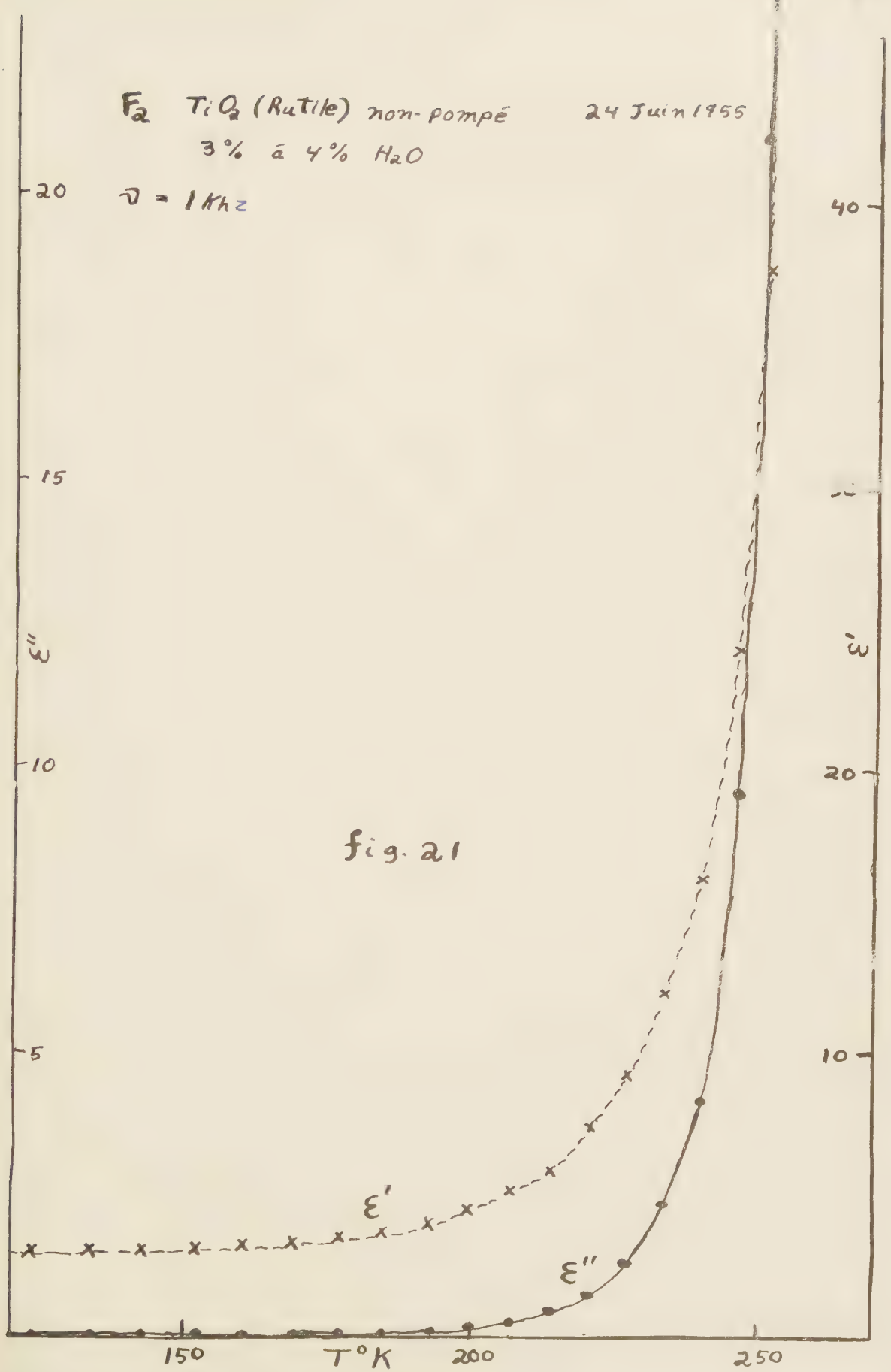

F2 TiO2 (Rutile) non-pompé 24 Juin 1955
3% á 4% H2O
ν = 1 Khz
20
15
10
5
ε'
ε''
40
20
10
150
T°K
200
250

fig. 21

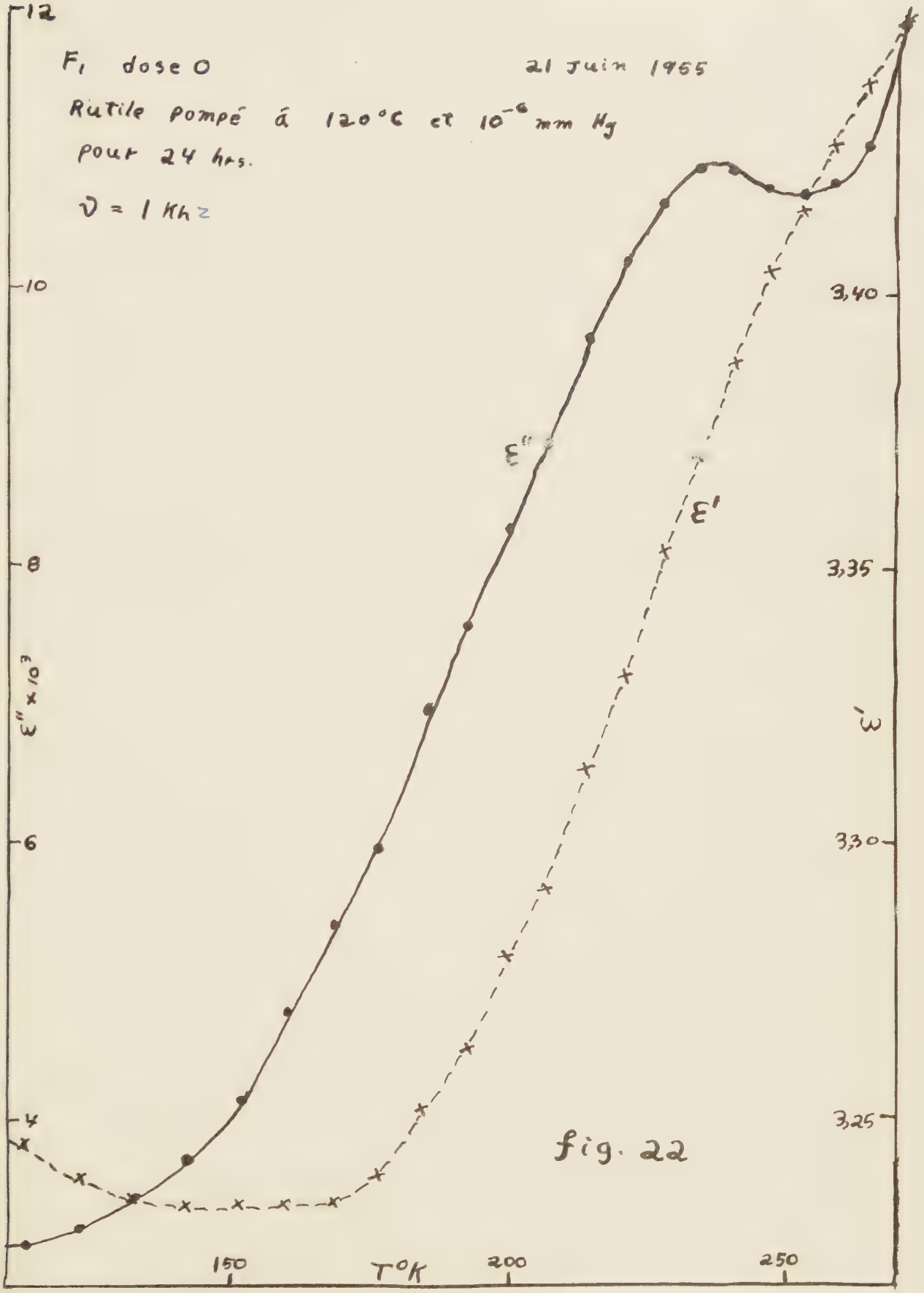

12
10
8
6
4
F_1 dose 0
21 Juin 1965
Rutile pompé à 120°C et 10^{-6} mm Hg
pour 24 hrs.
ν = 1 Khz
$\varepsilon'' \times 10^3$
ε''
ε'
3,40
3,35
3,30
3,25
n
150
T^oK
200
250

fig. 22

Pourquoi alors présente-t-elle un effet important sur le rutile et pas le chlorure d'éthyle ? Parmi les nombreuses hypothèses possibles, nous considérerons les deux plus simples. On se rappelle que l'échantillon de rutile utilisé contenait 3% d'impuretés sous forme de Na_2O. La raison de ce pourcentage relativement élevé d'impuretés est que, pour conserver au rutile sa plus grande surface, il n'est pas possible de le chauffer à une température suffisamment haute pour chasser ces impuretés. L'actigel ne subit pas cette restriction et contient certainement une plus petite quantité (inférieure à 1%) de Na_2O. Mais les sels de sodium sont généralement très solubles dans l'eau avec formation d'ions. En outre, la solubilité croît avec la température. Ceci doit expliquer le fait que l'eau adsorbée sur actigel produit des bandes d'absorption, dûes à la nature poreuse de l'actigel, tandis que sur rutile, elle produit seulement une conduction qui, avec l'accroissement de la quantité adsorbée, augmente en valeur absolue et se déplace vers les plus basses températures. Le chlorure d'éthyle, d autre part, présente encore une bande d'absorption sur l'actigel, parce que les pores existent toujours; mais il ne produit pas d'effet sur le rutile puisque les sels de sodium ne sont pas solubles et ne s'ionisent pas dans le chlorure d'éthyle. Pour rendre compte de la variation de l'absorption avec la quantité adsorbée sur l'actigel poreux, on peut dire que les pores sont progressivement de plus en plus remplis. En outre, pour expliquer le fait que seuls les gaz polaires, semble-t-il, montrent une absorption, il est nécessaire d'admettre que la condensation dans les pores diminue d'une manière quelconque la mobilité des dipôles dans un champ électromagnétique alternatif.

Une explication moins satisfaisante serait d'admettre qu'il y aurait des molécules de $Ti\ O_2$ à la surface du cristal de rutile qui seraient légèrement solubles dans l'eau, en formant de l'acide titanique $H_4\ Ti\ O_4$. L'acide silicique $(H_2\ Si\ O_3)_x$ serait apparemment moins soluble dans l'eau et s'ioniserait moins que $H_4\ Ti\ O_4$. Cependant, il est difficile de rendre compte de la grande différence de comportement dans les deux cas à l'aide de cette seule hypothèse.

RESUME

1) L'actigel sec ayant adsorbé du chlorure d'éthyle en faible quantité, présente un seul maximum DEBYE dans la courbe absorption-température absolue et non deux comme l'ont indiqué ROLLAND-BERNARD et TIENNOT pour l'actigel non pompé (renfermant donc des quantités importantes d'eau).

2) L'actigel sec ayant adsorbé du chlorure d'éthyle présente une discontinuité dans la courbe température du maximum DEBYE- quantité adsorbée, discontinuité correspond au point B.E.T. Il en est de même pour la courbe amplitude du maximum-quantité adsorbée.

3) L'actigel "pur" pompé montre une énergie d'activation de 0,37 eV (Il reste toujours des traces très faibles d'eau) Avec une trace de chlorure d'éthyle adsorbé l'énergie d'activation croît jusqu'à 0,51 eV. Cette énergie d'activation décroît ensuite lorsque la quantité adsorbée augmente. Il y a donc sans doute un maximum dans la courbe énergie d'activation-quantité adsorbée.

4) L'intensité du maximum croît avec la fréquence contrairement à la théorie de DEBYE.

5) L'actigel ayant adsorbé du butane-n, ne montre aucun maximum, ni même d'augmentation d'absorption, contrairement aux résultats de HEUKELON et Van REIJEN. Mais soulignons que ces auteurs n'ont pas étudié la même bande que nous.

6) L'actigel ayant adsorbé de l'ammoniac présente un maximum DEBYE semblable à celui du chlorure d'éthyle.

7) L'actigel ayant adsorbé de l'eau montre un maximum DEBYE analogue à celui du chlorure d'éthyle mais présente aussi, *un deuxième maximum* plus intense, aux plus hautes températures comme l'ont indiqué ROLLAND-BERNARD et TIENNOT.

8) La comparaison entre les résultats relatifs à C_2H_5Cl, NH_3 et H_2O montre que tous conduisent à une énergie d'activation voisine mais nettement plus élevée que pour l'actigel sec. D'autre part, la position des maxima pour tous les gaz adsorbés se trouvent à des températures supérieures à celles se rapportant à l'actigel sec, mais toutefois ne sont pas tous à la même température : celui de NH_3 se trouve à la plus haute et celui de C_2H_5Cl à la plus basse.

9) Aucun gaz adsorbé sur TiO_2 non poreux ne présente une absorption du type DEBYE. On en conclut que les maxima du type DEBYE observés pour l'actigel sont liés à *l'influence de la nature poreuse de l'adsorbant.*

BIBLIOGRAPHIE

(1) ARGUE G.H., and MAASS O., Can. J. Res. B13 156 (1935)
(2) BARUCH J., LOW, W. Bull. Res Counc of Israël 3 33 (1953)
(3) BRUNAUER S., EMMETT P.H. and TELLER., J.A.C.S. 60 309 (1938)
(4) DANFORTH J.D. and DEVRIES R., J.A.C.S. 61 873 (1939)
(5) DEBYE P. Physik Z. 36 100 193 (1935)
(6) EMMETT P.H. In "Advances in Colloid Science" Vol. I, Interscience Publishers, New York (1942)
(7) FOWLER R.H., Proc. Roy. Soc. (London) , A149, 1; (1935)
(8) FREYMANN M. and FREYMANN R., C.R.Ac.Sc. (Fr) 232 1096 (1951)
(9) FREYMANN M. and FREYMANN R., J. Phys. Rad., 15 165 (1954)
(10) FREYMANN M. and FREYMANN R., J. Phys. Rad., 50 C27 (1953)
(11) HARKISS and JURA, J.A.C.S., 66 1366 (1944)
(12) HEUKELON W. Van REIJEN L.L., 4è réunion de Chimie Physique
(13) HIGUTI I., Science Reports Tohoku Univ., 33, 99, 174, 231 (1949).
(14) HUTTIG G.E., Monatsh 78 177 (1948)
(15) JUHOLA A.J. and WIIG E.O. J.A.C.S., 71 2069 (1949)
(16) KAMIYOSHI K., Res. Inst. for Sci. Measurements (1949)
(17) KAMIYOSHI K., Sc. Reports RITU A3 513 (1951)
(18) KING.G., Trans. Far. Soc., 43 60L (1947)
(19) KURBATOV L.N., Doklady Akad. Nauk., 63 557 (1948)
(20) LANGMUIR I., J.A.C.S., 40 1361 (1918)
(21) LE BOT J. Thèse présentée devant la Faculté des Sciences de PARIS (1954)
(22) LE BOT J. and LE MONTAGNER S., C.R.Ac.Sc. (Fr) 233 862 (1951)
(23) LE BOT J. and LE MONTAGNER S., C.R.Ac.Sc. (Fr), 236 593 (1953)
(24) McINTOSH R.L., JOHNSON H.S., HOLLIES N. and McLOOD L., Can. J. Res. B25 566 (1947)
(25) McINTOSH R.L. RIDEAL E.K. and SNELGROVE J.A., Proc. Roy. Soc (London) A208, 292, (1951)
(26) McINTOSH R.L. and SNELGROVE J.A., Can. J. Chem. 31 84, (1953)
(27) McINTOSH R.L. SNELGROVE J.A. and WALDMAN M.H. , Can J. Chem., 31 998 (1953)
(28) MORRISON J.A., LOS J.M. and DRAIN L.E., Trans. Far. Soc., 47 1023 (1951)
(29) ROLLAND M.T. and BERNARD R. C.R.Ac.Sc. (Fr) 232 1098 (1951)
(30) TIENNOT L., Diplôme Etudes Supérieures Rennes (1952) (Tirage limité).
(31) TOMPKINS F.C., Trans. Far. Soc. 46 569 (1950).

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

LES TECHNIQUES DE CHROMATOGRAPHIE

Vu et Approuvé.
RENNES, le 17 septembre 1955
Le Doyen de la Faculté des Sciences:

R. TREHIN

Vu et permis d'imprimer.
Rennes, le 17 septembre 1955
ecteur de l'Académie de Rennes :

P. HENRY